

ORGANOMETALLIC COMPOUND CONTAINING QUINOXALINE STRUCTURE AND LIGHT EMITTING ELEMENT

Publication number: JP2005239648 (A)

Publication date: 2005-09-08

Inventor(s): FUJII SUKEYUKI; HIRAO SHUNICHI; SAKURAI HIDEHIRO;
MAO LISHENG; TANI KAZUYASU

Applicant(s): SANYO ELECTRIC CO

Classification:

- international: H01L51/50; B32B9/00; C07F13/00; C07F15/00; C09K11/06;
H05B33/14; H01L51/50; B32B9/00; C07F13/00; C07F15/00;
C09K11/06; H05B33/14; (IPC1-7): C07F15/00; C07F13/00;
C09K11/06; H05B33/14

- European: C07F15/00N3

Application number: JP20040052742 20040227

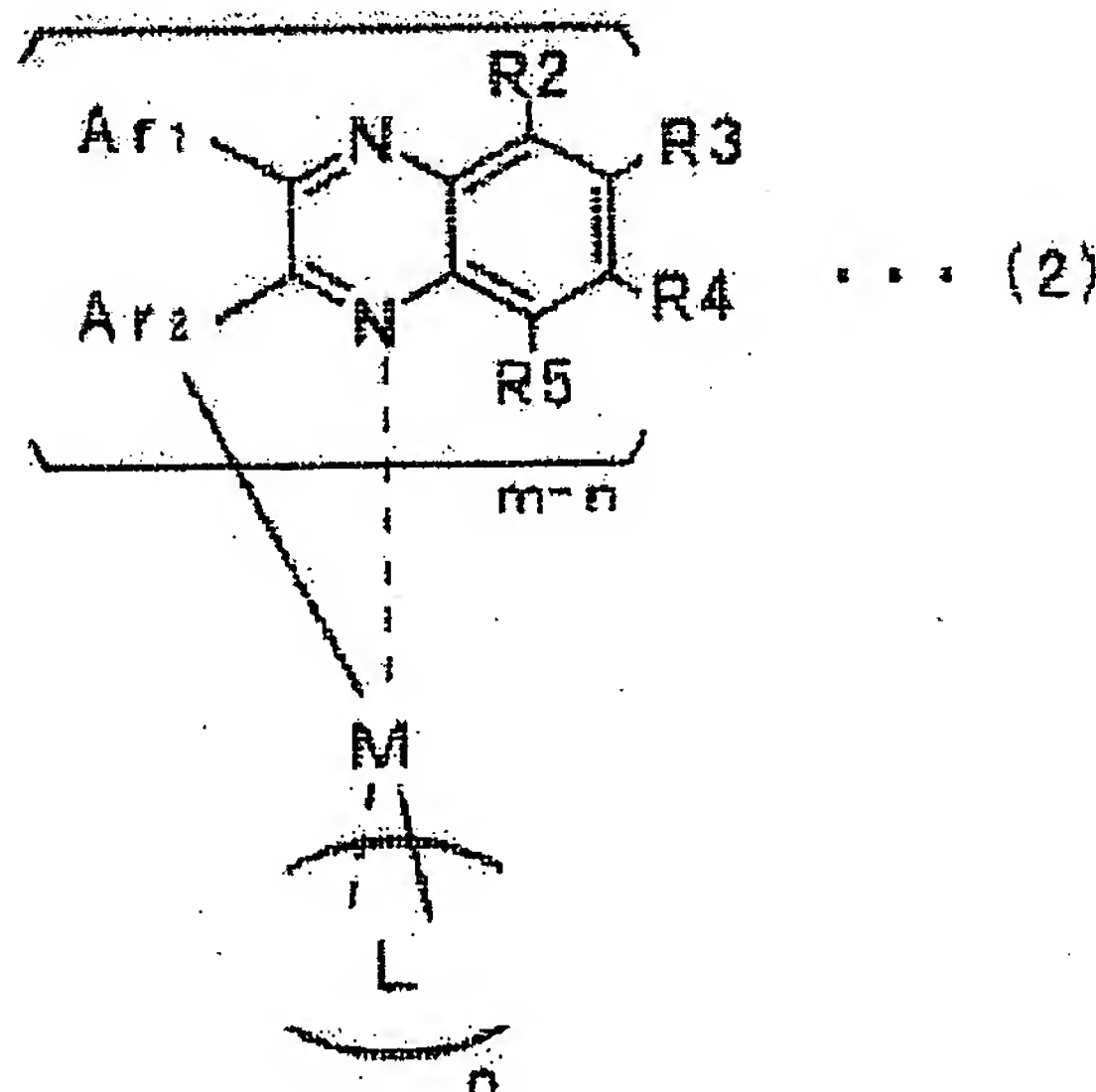
Priority number(s): JP20040052742 20040227

Also published as:

US2005191527 (A1)

Abstract of JP 2005239648 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an organometallic compound containing a quinoxaline structure excellent in emission spectrum and luminous efficiency and a light-emitting element containing the organometallic compound as a luminous substance. ; **SOLUTION:** The organometallic compound comprises the quinoxaline structure and has a structure represented by general formula (2) (wherein M is a mono to tri-valent metal; L is a ligand; ArAr1</math> and ArAr2</math> are each an aryl group in which hydrogen atoms may partially be substituted and they may be mutually the same or different; m is an integer of 1-3 and n is an integer of 0-2 and m-n is an integer of 1-3). ; **COPYRIGHT:** (C) 2005,JPO&NCIPI



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-239648

(P2005-239648A)

(43) 公開日 平成17年9月8日(2005.9.8)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07F 15/00	C07F 15/00 E	3K007
C07F 13/00	C07F 15/00 D	4H050
C09K 11/06	C07F 15/00 F	
H05B 33/14	C07F 13/00 Z	
	C09K 11/06 660	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 35 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2004-52742 (P2004-52742)
(22) 出願日 平成16年2月27日 (2004.2.27)

(71) 出願人 000001889
三洋電機株式会社
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(74) 代理人 100095382
弁理士 目次 誠
(74) 代理人 100086597
弁理士 宮▲崎▼主税
(72) 発明者 藤井 祐行
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内
(72) 発明者 平尾 俊一
兵庫県西宮市樋之池町18番5号
(72) 発明者 櫻井 英博
大阪府箕面市稲6丁目3番14-203号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 キノキサリン構造を含む有機金属化合物及び発光素子

(57) 【要約】

【課題】 発光スペクトル特性及び発光効率に優れたキノキサリン構造を含む有機金属化合物及び該有機金属化合物を発光物質として含む発光素子を得る。

【解決手段】 キノキサリン構造を含み、以下の一般式(2)で表わされる構造を有することを特徴とする有機金属化合物。

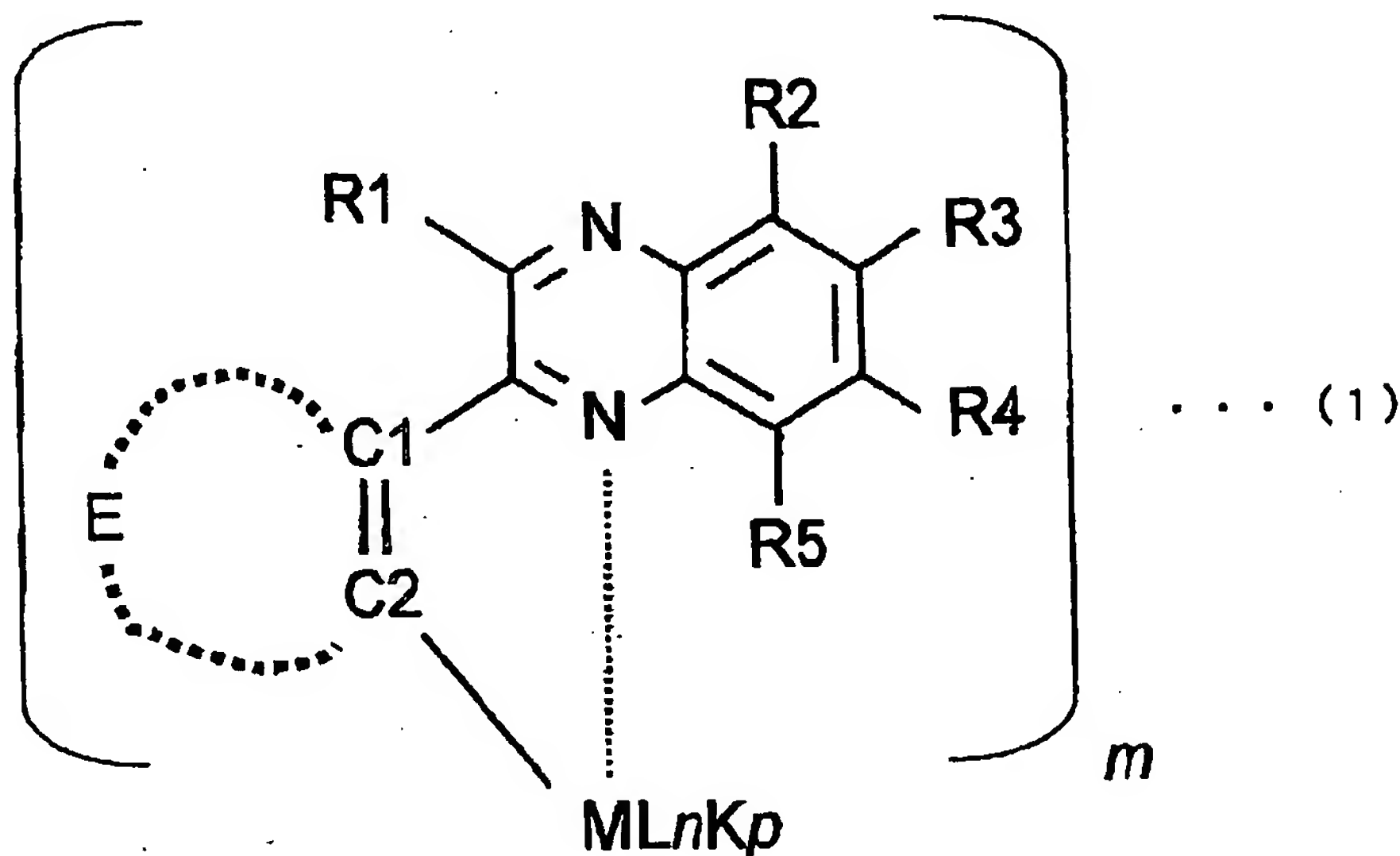
【化2】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

キノキサリン構造を含み、以下の一般式（１）で表わされる構造を有することを特徴とする有機金属化合物。

【化 1】



（式中、Mは1～3価の金属を示し、L及びKは金属Mに配位している配位子を示す。Eは環状構造を示し、R1～R5は水素原子または任意の置換基を示し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。mは1～3の整数を示し、nは0～3の整数を示し、pは0～2の整数を示し、m+n+pは2～5の整数である。）

【請求項 2】

一般式（１）におけるEが、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機金属化合物。

【請求項 3】

一般式（１）におけるR1が、炭素数4以上の置換基であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の有機金属化合物。

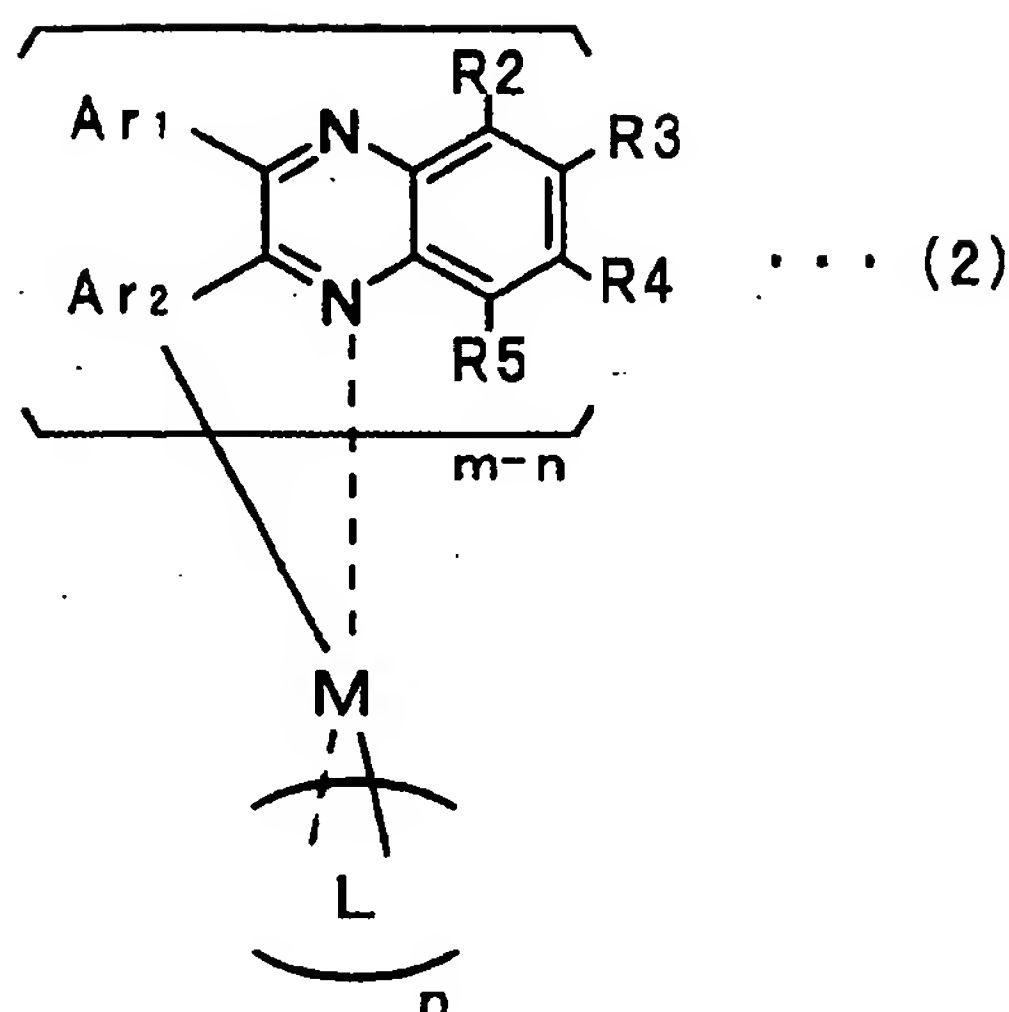
【請求項 4】

一般式（１）におけるmが3であり、n及びpが0であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の有機金属化合物。

【請求項 5】

キノキサリン構造を含み、以下の一般式（２）で表わされる構造を有することを特徴とする有機金属化合物。

【化 2】



10

(式中、Mは1～3価の金属を示し、Lは配位子を示す。Ar₁及びAr₂は一部の水素が置換されていてもよいアリール基を示し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。R₂～R₅は水素原子または任意の置換基を示す。mは1～3の整数を示し、nは0～2の整数を示し、m-nは1～3の整数である。)

20

【請求項 6】

一般式(2)におけるmが3であり、nが0であることを特徴とする請求項5に記載の有機金属化合物。

【請求項 7】

一般式(1)または(2)におけるMが、Ir、Pt、Re、またはOsであることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の有機金属化合物。

【請求項 8】

一般式(1)におけるL及びKまたは一般式(2)におけるLが、ジカルボニル化合物またはその互変異性体からなる配位子であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の有機金属化合物。

30

【請求項 9】

請求項1～8のいずれか1項に記載の有機金属化合物を含むことを特徴とする発光素子。

【請求項 10】

有機エレクトロルミネッセンス素子であることを特徴とする請求項9に記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、キノキサリン構造を含む有機金属化合物及びこれを用いた発光素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

特許文献1には、キノキサリン骨格を有する配位子が、亜鉛やアルミニウムなどの原子番号の小さい金属原子に、配位結合で結合した金属錯体を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子が開示されている。一般に、金属原子と炭素原子との間の共有結合を含まない金属錯体では、スピン-軌道相互作用が非常に小さい事が知られている

50

。従って、高効率な発光が得られる、三重項励起状態を経由した燐光発光現象は、金属原子と炭素原子との間の共有結合を含まない金属錯体では、77 K以下程度の極低温でしか発現しない事が知られている。同公報に開示された技術では、最高輝度が $9 \sim 45 \text{ cd/m}^2$ と非常に暗い発光しか得られず、また、発光ピーク波長が $585 \sim 619 \text{ nm}$ であり、オレンジ色のくすんだ色彩であるため、照明やディスプレイ表示の用途では実用に供する事が全く不可能な発光特性しか得られなかった。また、発光効率に関しては全く開示されていないが、非常に低い発光効率であると推定される。

【0003】

また、非特許文献1には、ビス(ジベンゾ[f, h]キノキサリン-5-イル- κ C5, κ N4)(2, 4-ペンタンジオナト- κ O, κ O')イリジウム[略称Ir(DBQ)₂(acac)]及びビス(2-メチルジベンゾ[f, h]キノキサリン-5-イル- κ C5, κ N4)(2, 4-ペンタンジオナト- κ O, κ O')イリジウム[略称Ir(MDQ)₂(acac)]を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子が開示されている。同論文に開示されたイリジウム化合物の発光特性は、ジクロロメタン溶液中の光励起発光スペクトルにおいて、Ir(DBQ)₂(acac)の発光ピーク波長が 618 nm 、発光量子収率が0.53であり、Ir(MDQ)₂(acac)の発光ピーク波長が 608 nm 、発光量子収率が0.48であり、双方ともオレンジ色の発光であった。

【0004】

また、同論文で開示された有機エレクトロルミネッセンス素子の発光特性は、最高輝度が $45440 \sim 73870 \text{ cd/m}^2$ であり、発光ピーク波長が $610 \sim 612 \text{ nm}$ 、CIE色度座標におけるxが $0.60 \sim 0.63$ 、yが $0.37 \sim 0.40$ であり、オレンジ色の発光であった。

【0005】

日本国及び北米諸国の標準的なテレビジョン放送規格であるNTSC(Natural Television System Committee)テレビジョン放送規格に定められた原色の赤色の、Commission International d'Éclairage(CIE)によって定義された色度座標は($x=0.67$, $y=0.33$)である。従って、前記論文で開示された技術では、ディスプレイ表示の用途で実用に供するには、不十分な発光特性しか得られなかった。

【0006】

特許文献2及び非特許文献2においては、キノキサリン構造を有する化合物を合成し、有機エレクトロルミネッセンス素子(有機EL素子)の発光材料またはキャリア輸送材料などとして検討されているが、該化合物を用いた金属錯体や有機金属化合物については検討されていない。

【特許文献1】特開平11-329729号公報

【特許文献2】特開2003-40873号公報

【特許文献3】特開2003-7469号公報

【特許文献4】特開平8-315983号公報

【特許文献5】特開平8-319482号公報

【特許文献6】特開平11-288786号公報

【特許文献7】特許第3208145号公報

【特許文献8】米国特許第6008588号公報

【特許文献9】米国特許第6229505号公報

【特許文献10】特開2002-324401号公報

【非特許文献1】Tsing Hua Univ.のProf. Chien-Hong ChengらによるAdvanced Materials, 2003, 15(3), 224-228

【非特許文献2】第50回有機金属化学討論会予稿集, 204~205頁(2003年9月12日発行)

【非特許文献3】Sergey LamanskyらによるJ. Am. Chem. Soc. 50

., 2001, Vol. 123, pp. 4304-4312

【非特許文献4】Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 40 Part 2, No. 9A/B, (2001) pp. L 945-L 947

【非特許文献5】Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 40 Part 2, No. 12A, (2001) pp. L 1323-L 1326

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、発光スペクトル特性及び発光効率に優れた、キノキサリン構造を含む有機金属化合物及び該有機金属化合物を発光物質として含む発光素子を提供することにある。

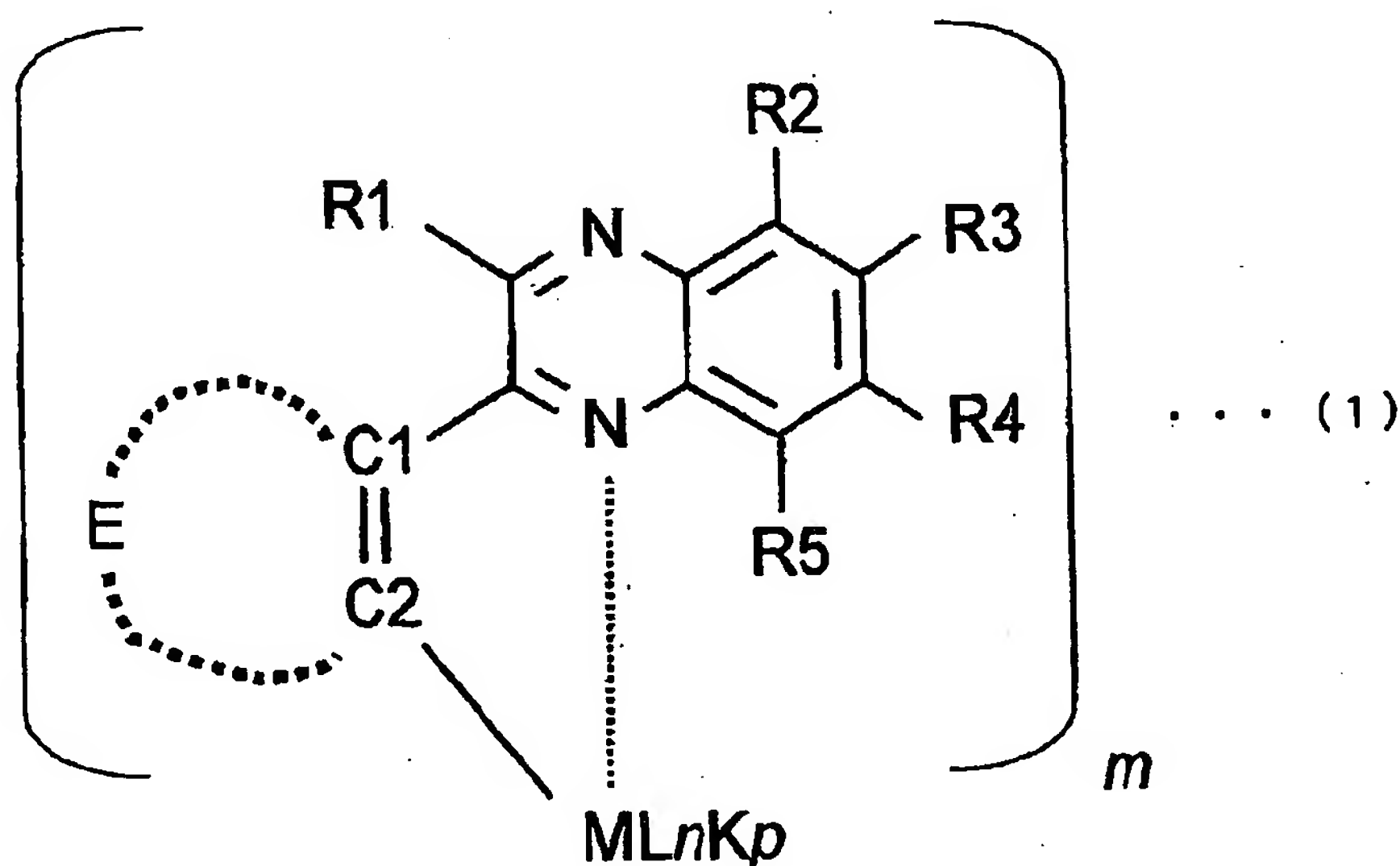
【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の有機金属化合物は、キノキサリン構造を含み、以下の一般式(1)で表わされる構造を有することを特徴としている。

【0009】

【化1】



(式中、Mは1～3価の金属を示し、L及びKは金属Mに配位している配位子を示す。Eは環状構造を示し、R1～R5は水素原子または任意の置換基を示し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。mは1～3の整数を示し、nは0～3の整数を示し、pは0～2の整数を示し、m+n+pは2～5の整数である。)

一般式(1)におけるEとしては、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基などが挙げられる。

【0010】

一般式(1)におけるR1としては、炭素数4以上の置換基が挙げられ、例えば、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基などが挙げられる。

【0011】

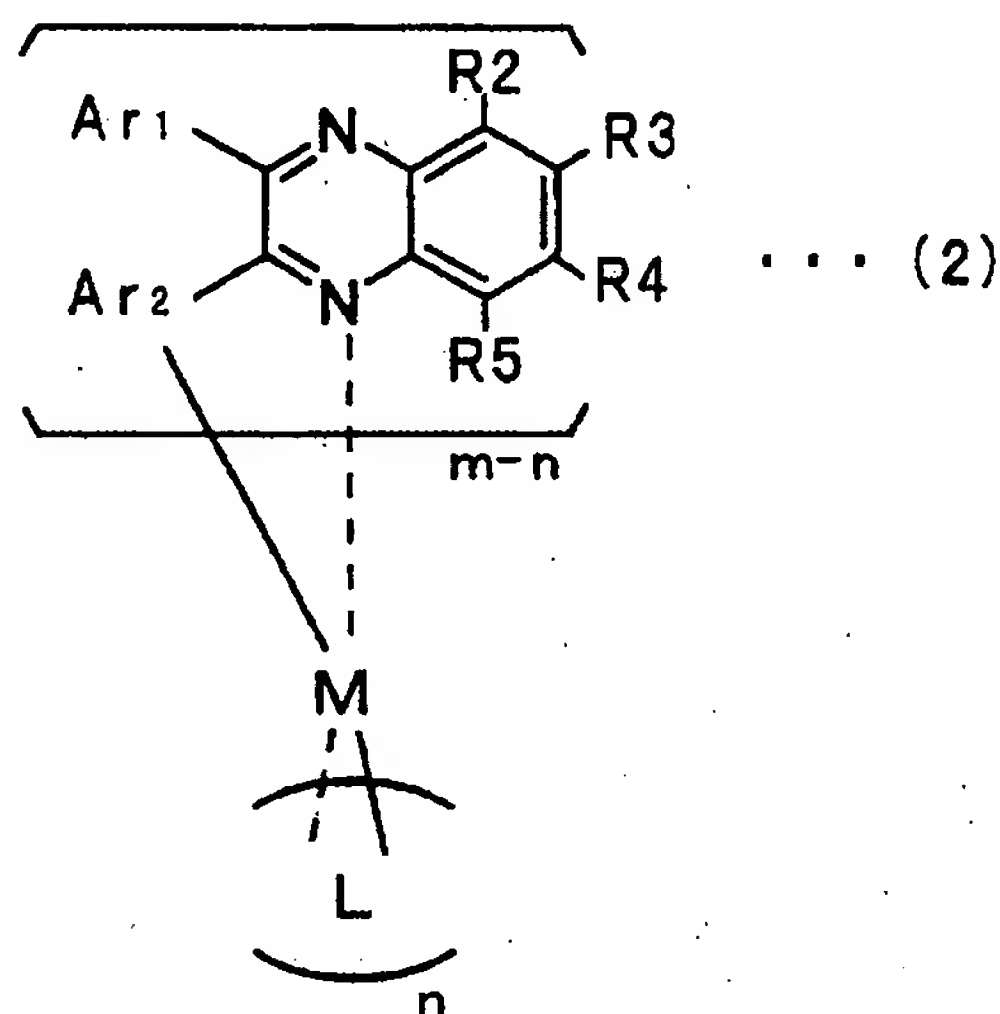
一般式(1)において、配位子L及びKが配位していない場合、n及びpは0であり、mは好ましくは3である。

【0012】

本発明の限定された局面における有機金属化合物は、キノキサリン構造を含み、以下の一般式(2)で表わされる構造を有することを特徴としている。

【0013】

【化2】



10

20

(式中、Mは1～3価の金属を示し、Lは配位子を示し、Ar₁及びAr₂は一部の水素が置換されていてもよいアリール基を示し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。mは1～3の整数を示し、nは0～2の整数を示し、m-nは1～3の整数である。)

【0014】

一般式(2)において、配位子Lが配位していない場合、nは0であり、mは好ましくは3である。

【0015】

一般式(1)または(2)におけるMとしては、例えば、Ir(イリジウム)、Pt(白金)、Re(レニウム)、及びOs(オスミウム)などが挙げられる。Ir、Re及びOsは3価の金属であり、Ptは2価の金属である。

30

【0016】

一般式(2)において、1つの有機金属化合物に複数の配位子Lが配位している場合には、配位子Lは互いに同一であってもよいし、異なってもよい。配位子Lとしては、2, 4-ペンタンジオンなどのジカルボニル化合物またはその互変異性体などが挙げられる。

【0017】

本発明の発光素子は、上記本発明の有機金属化合物を発光物質として含むことを特徴としている。

40

【0018】

発光素子としては、一对の電極の間に発光層などの有機層が配置される有機EL素子が挙げられる。この発光層に、上記本発明の有機金属化合物を発光物質として含有させることができる。

【0019】

本発明の発光素子は、特許文献3～9及び非特許文献3に開示された様々な素子構造に適用することができるものである。また、特許文献10並びに非特許文献4及び5に開示された発光物質の代わりに、本発明の有機金属化合物を用いて発光素子とすることができる。

【0020】

50

本発明の有機金属化合物の合成に用いるキノキサリン誘導体化合物は、例えば、以下のようにして合成することができ、この化合物を出発物質として、例えば、以下のようにして本発明の有機金属化合物を合成することができる。

【0021】

＜キノキサリン誘導体化合物の合成＞

(イ) カップリング反応による方法

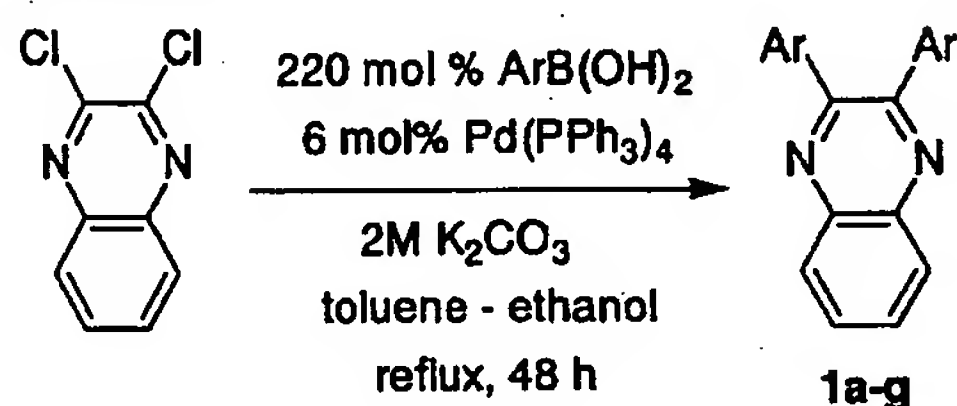
3, 4-ジハロゲン化キノキサリンと、ボロン酸とを、鈴木カップリング反応させる事により、キノキサリン誘導体化合物を合成できる（合成スキーム1～2を参照）。この方法は、対称型キノキサリン誘導体化合物の合成（合成スキーム1を参照）に用いられるだけでなく、非対称型キノキサリン誘導体化合物の合成（合成スキーム2を参照）に最適な方法である。

10

【0022】

【化3】

合成スキーム1

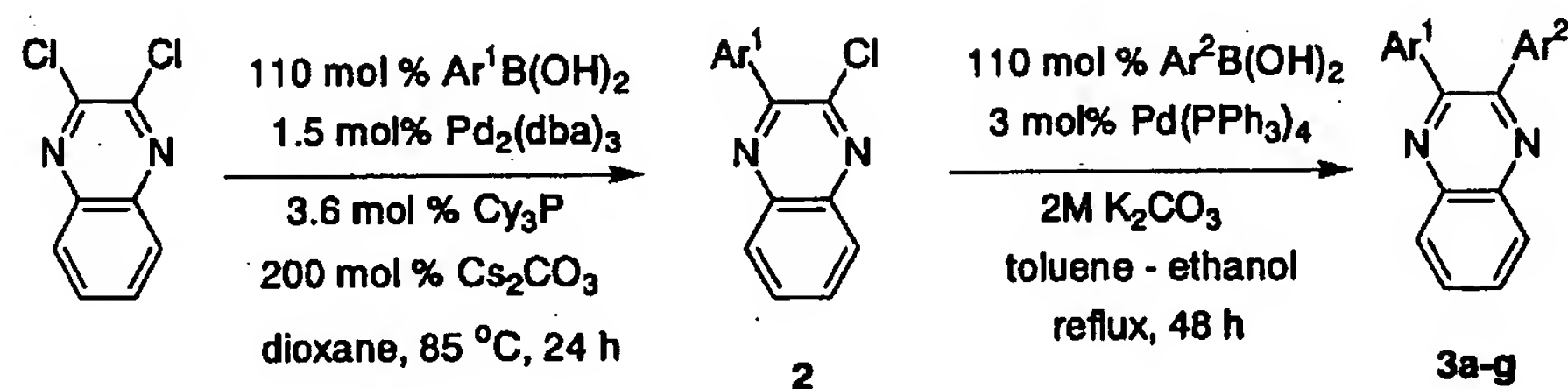


20

【0023】

【化4】

合成スキーム2



30

【0024】

(ロ) 縮合反応による方法

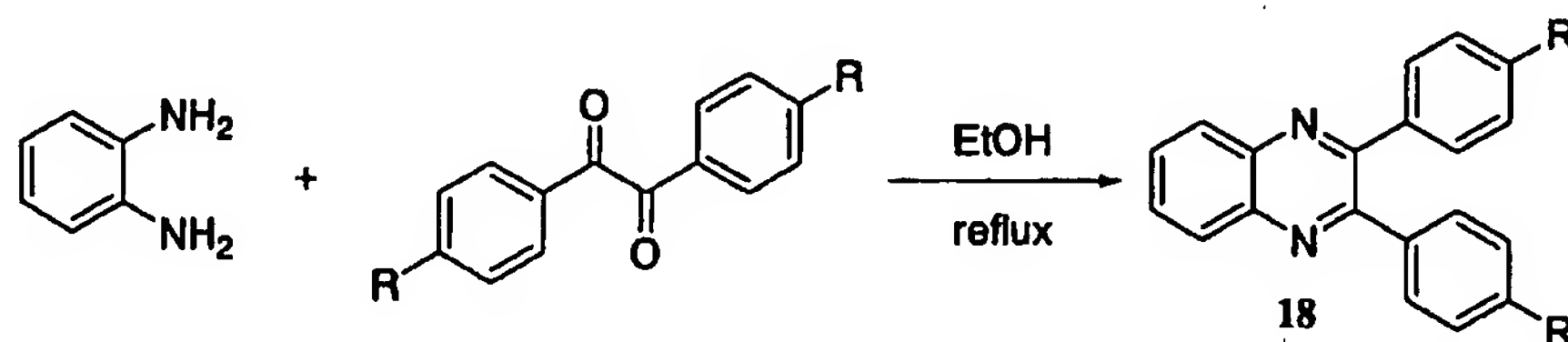
1, 2-フェニレンジアミンと、ベンジル等の1, 2-ジケトン化合物とを脱水縮合反応させる事により、キノキサリン誘導体化合物を合成できる（合成スキーム3を参照）。

【0025】

【化5】

40

合成スキーム3



【0026】

50

<環状メタル化-μ-クロロ架橋二量体化合物の合成>

上記の方法等により合成されたキノキサリン誘導体化合物と、塩化イリジウム (I I I)
) 水和物等の金属塩化物とを反応させる事により、環状イリジウム化-μ-クロロ架橋二量体
化合物を合成できる (合成スキーム 4 を参照)。

【0027】

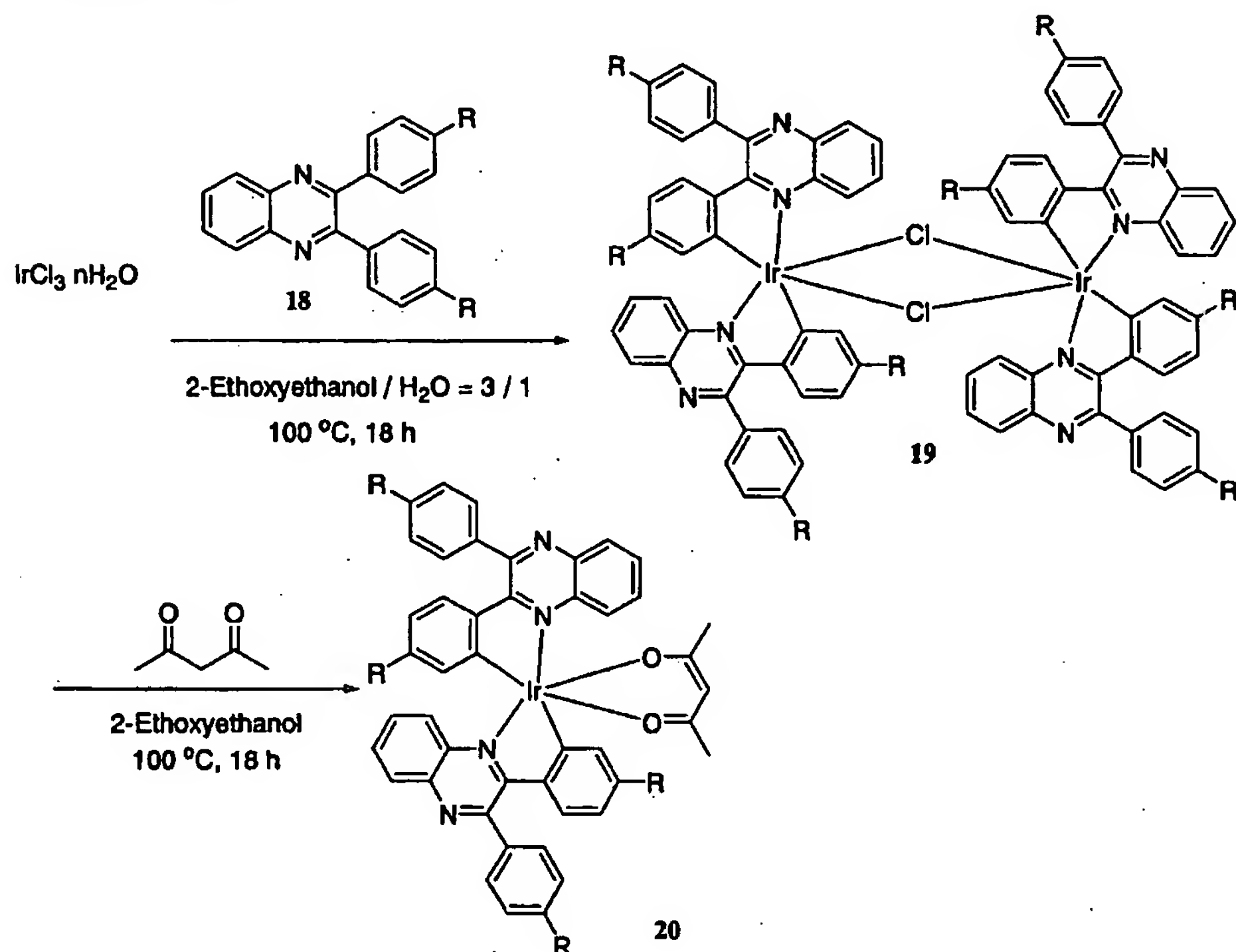
<(1, 3-ジオナト-κO, κO') 有機金属化合物の合成>

上記の方法等により合成された環状メタル化-μ-クロロ架橋二量体と、2, 4-ペン
タンジオン等の 1, 3-ジカルボニル化合物とを反応させる事により、(1, 3-ジオナ
ト-κO, κO') 有機金属化合物を合成できる (合成スキーム 4 を参照)。

【0028】

【化 6】

合成スキーム 4



【0029】

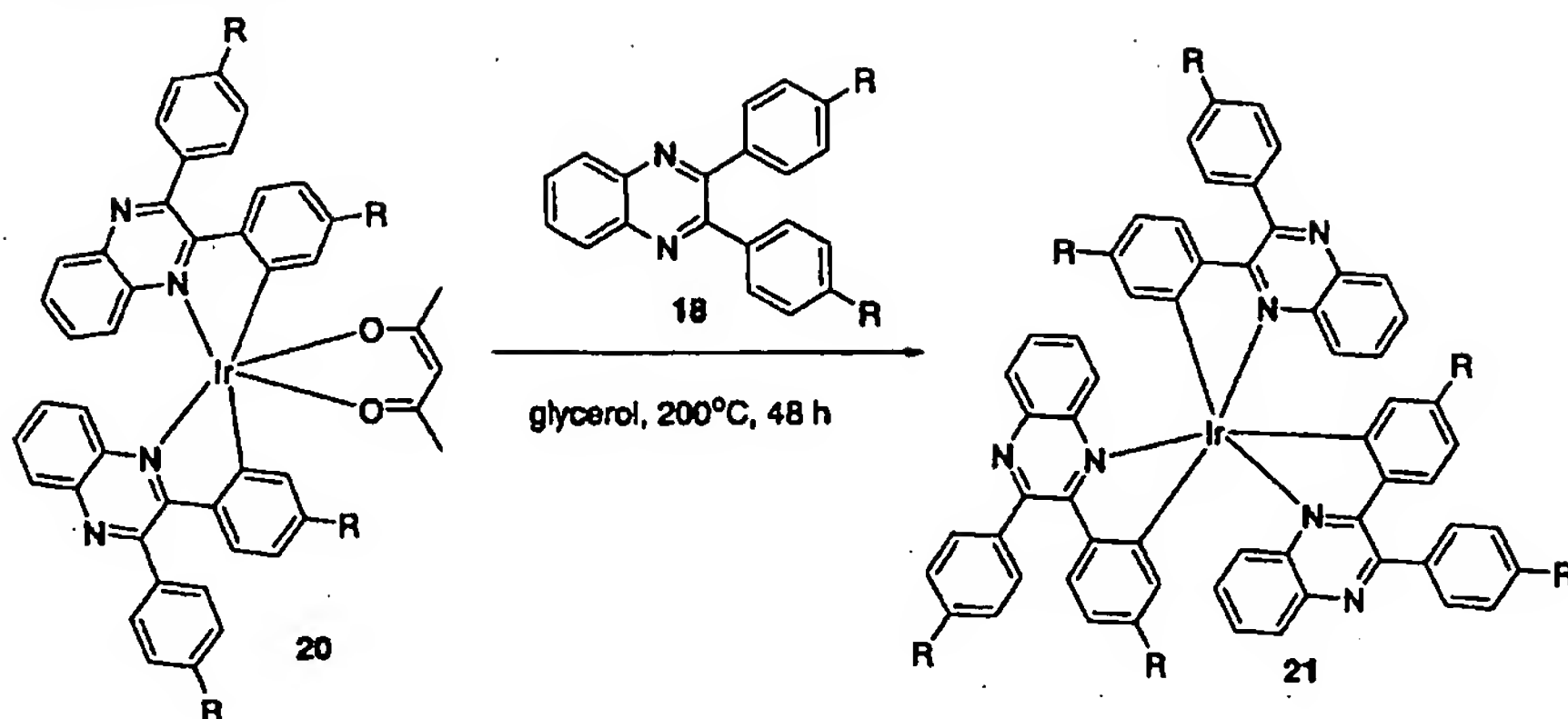
<トリス型有機金属化合物の合成>

合成スキーム 5 に示すように、上記の方法等により合成された (1, 3-ジオナト-κ
O, κO') 有機金属化合物と、キノキサリン誘導体化合物とを、グリセロール等の高沸
点極性溶媒中で、加熱して反応させる事により、(1, 3-ジオナト-κO, κO') 部
位が、キノキサリン誘導体化合物部位で置換され、3つのキノキサリン誘導体化合物の部
位が金属に結合した構造を有する、トリス型有機金属化合物を合成できる。

【0030】

【化 7】

合成スキーム 5



10

【発明の効果】

【0031】

本発明によれば、発光効率と発光スペクトル特性の双方に優れたキノキサリン構造を含む有機金属化合物を得ることができる。また、キノキサリン構造を含む有機金属化合物を発光層等に用いることにより、発光効率と発光スペクトル特性の双方に優れた発光素子を得ることができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

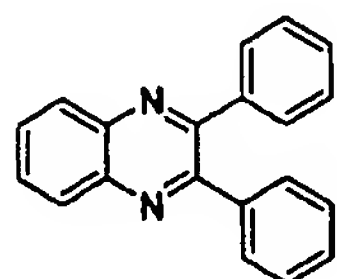
【0032】

<合成実施例 1>

(イ) 2, 3-ジフェニルキノキサリン {キノキサリン誘導体化合物 [18a]} の合成

【0033】

【化 8】



18a

30

【0034】

合成スキーム 3 に従い、1, 2-フェニレンジアミン (2.428 g、22.4 mmol) とベンジル (4.721 g、22.4 mmol) とをエタノール (50 mL) 溶媒中、24 時間加熱還流させた。室温まで冷却後、水 100 mL を加え、析出物をろ別し、ろ別した固体を熱エタノールから再結晶し、無色針状晶として 2, 3-ジフェニルキノキサリン [18a] (5.463 g、86% の収率) を得た。この化合物の分析を行ったところ、以下の結果であった。融点: 122°C;

40

赤外分光分析結果 (KBr, cm^{-1}): 3056, 3027, 1540, 1442, 1348, 1226, 1142, 1076, 978, 929, 770, 731, 697, 598, 538;

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm]: 7.32–7.38 (m, 6H), 7.51–7.54 (m, 4H), 7.78 (dd, $J = 3.4, 6.3$ Hz, 2H), 8.19 (dd, $J = 3.4, 6.3$ Hz, 2H);

50

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz) : δ [ppm] : 128.2, 128.7, 129.1, 129.7, 129.8, 138.9, 141.1, 153.3 ;
 元素定量分析の理論値 : $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2$: C, 85.11 ; H, 4.96 ; N, 9.93

実測値 : C, 84.83 ; H, 5.07 ; N, 9.90.

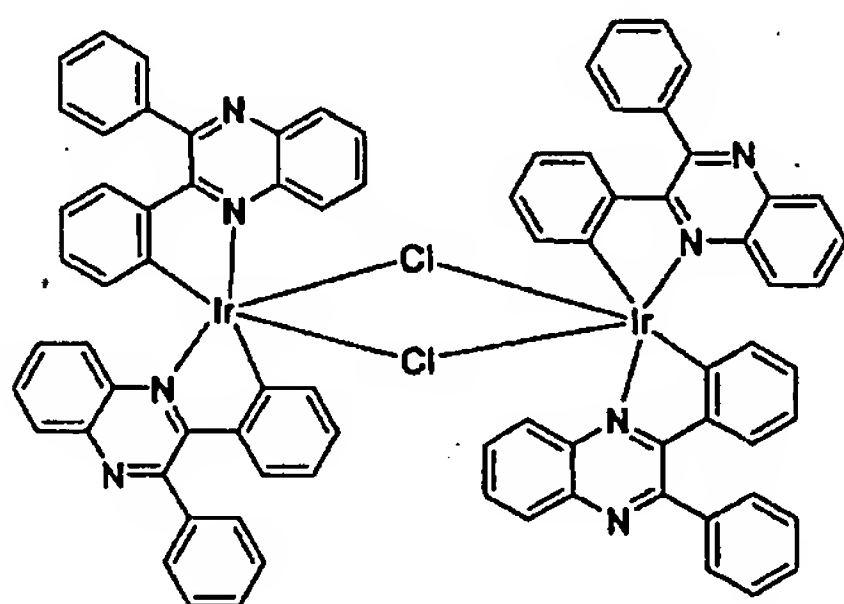
【0035】

(ロ) テトラキス(2, 3-ジフェニルキノキサリル-N, $\text{C}^{2'}$) (μ -ジクロロ)ジイリジウム(III) (環状イリジウム化-クロロ架橋二量体化合物 [19a]) の合成

【0036】

10

【化9】



19a

20

【0037】

合成スキーム4に従い、塩化イリジウム・n水和物(2.986g、10.0mmol)の2-エトキシエタノール/蒸留水3:1混合溶液200mLに、ジフェニルキノキサリン[18a](5.647g、20.0mmol)を加え、100℃で18時間加熱し、反応させた。室温まで冷却後、ジクロロメタン100mLを加え、水層を除いた後、溶媒を留去して得られた残さにエタノール100mLおよびジクロロメタン50mLを加え、12時間放置後、析出物をろ別して、褐色固体としてテトラキス(2, 3-ジフェニルキノキサリル-N, $\text{C}^{2'}$) (μ -ジクロロ)ジイリジウム(III) [19a] (6.283g、80%の収率)を得た。この化合物の分析を行ったところ、以下の結果であった。融点: 300℃以上;

30

赤外分光分析結果 (KBr , cm^{-1}) : 3116, 3047, 2968, 2921, 2862, 1577, 1483, 1444, 1426, 1388, 1350, 1320, 1236, 1127, 1069, 805, 758, 697, 636;

^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz) : δ [ppm] : 5.66 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 6.18 (t, J = 8.3 Hz, 1H), 6.45 (t, J = 8.3 Hz, 1H), 6.70 (td, J = 1.5, 8.3 Hz, 1H), 6.87 (t, J = 8.3 Hz, 1H), 7.30 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.65-7.71 (m, 4H), 8.03-8.12 (br, 2H), 8.42 (d, J = 8.3 Hz, 1H);

40

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz) : δ [ppm] : 121.2, 126.3, 127.8, 128.1, 128.6, 128.8, 129.1, 129.7, 130.9, 134.8, 138.2, 139.9, 140.4, 146.5, 150.0, 151.9, 163.3;

元素定量分析の理論値 : $\text{C}_{80}\text{H}_{52}\text{Ir}_2\text{Cl}_2\text{N}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C, 60.10 ; H, 3.40 ; N, 7.01.

実測値 : C, 60.00 ; H, 3.51 ; N, 6.90.

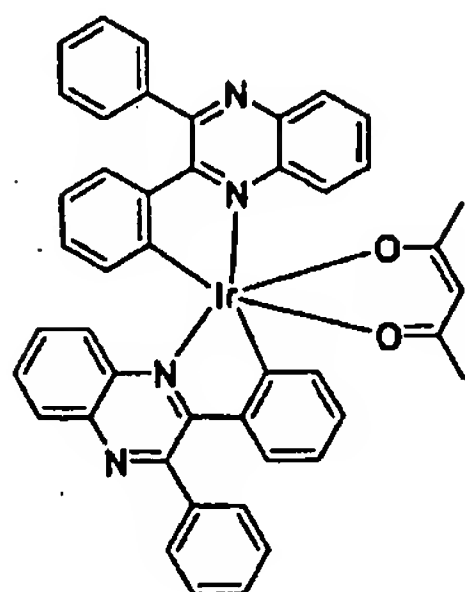
【0038】

50

(ハ) ビス(2, 3-ジフェニルキノキサリル-N, C^{2'}) (2, 4-ペンタンジオナト-κO, κO') イリジウム { (1, 3-ジオナト-κO, κO') 有機金属化合物 [20a] } の合成

【0039】

【化10】



20a

10

【0040】

合成スキーム4に従い、テトラキス(2, 3-ジフェニルキノキサリル-N, C^{2'}) (μ-ジクロロ) ジイリジウム (III) [19a] (108.0 mg、0.068 mmol) と、2, 4-ペンタンジオン (20 μL、0.194 mmol) と、炭酸ナトリウム (206.4 mg、1.95 mmol) とを2-エトキシエタノール5 mL中、100℃で18時間加熱撹拌して反応させた。室温まで冷却後、ジクロロメタン(100 mL) / 水(50 mL × 3)で抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒留去により得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: 酢酸エチル)で精製し、得られた固体をエーテル5 mLで洗浄して、茶色固体としてビス(2, 3-ジフェニルキノキサリル-N, C^{2'}) (2, 4-ペンタンジオナト-κO, κO') イリジウム [20a] (110.9 mg、95%の収率)を得た。この化合物の分析を行ったところ、以下の結果であった。融点: 300℃以上;

20

赤外分光分析結果 (KBr, cm⁻¹): 3042, 2986, 2926, 2866, 1577, 1517, 1444, 1425, 1395, 1350, 1319, 1260, 1126, 1068, 1027, 807, 761, 733, 696, 637;

30

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm]: 1.62 (s, 6H, CH₃), 4.69 (s, 1H, CH), 6.43 (dd, J = 8.2, 1.5 Hz, 2H), 6.52 (td, J = 8.2, 1.5 Hz, 2H), 6.61 (dd, J = 8.2, 7.2, 1.5 Hz, 2H), 7.08 (dd, J = 8.2, 1.5 Hz, 2H), 7.50 (ddd, J = 8.2, 7.2, 1.5 Hz, 2H), 7.61-7.68 (m, 8H), 8.00-8.05 (m, 4H), 8.12 (dd, J = 8.2, 1.5 Hz, 2H), 8.42 (dd, J = 8.2, 1.5 Hz, 2H);

¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ [ppm]: 28.3 (CH₃), 99.9 (CH), 120.6, 125.8, 128.2, 128.7, 128.9, 129.0, 129.6, 130.0, 130.4, 130.8, 136.9, 139.7, 139.9, 141.5, 146.1, 153.2, 154.3, 163.5, 185.7 (CO);

40

元素定量分析の理論値: C₄₅H₃₃IrN₄O₂ · 0.5 C₆H₁₄: C, 64.27; H, 4.49; N, 6.25.

実測値: C, 64.42; H, 4.50; N, 6.23.

この化合物の光励起発光スペクトルを、濃度 1.0 × 10⁻⁵ モル毎リットルのジクロロメタン溶液として温度 298 K で測定した結果、発光ピーク波長は 670 nm であり、発光量子収率は 0.50 であった。

50

【0041】

論文Advanced Materials, 2003, 15 (3), 224-228
に開示されたIr (MDQ)₂ (acac) の発光量子収率が0.48であった事と比較
すると、本発明では僅かながら発光効率を向上させる事ができただけでなく、発光のスペ
クトル特性も、より原色の赤色に近い特性を実現する事ができた。

【0042】

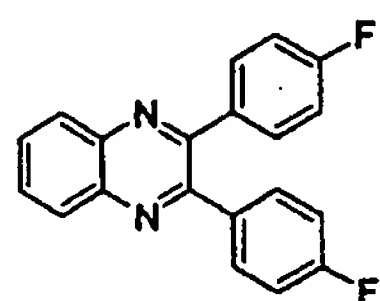
<合成実施例2>

(イ) 2, 3-ビス(4-フルオロフェニル)キノキサリン[18b]の合成

【0043】

【化11】

10



18b

【0044】

1, 2-フェニレンジアミン(1.214g、11.2mmol)と4, 4'-ジフル
オロベンジル(2.758g、11.2mmol)とをエタノール(50mL)溶媒中、
24時間加熱還流させた。室温まで冷却後、水50mLを加え、析出物をろ別し、ろ別し
た固体を熱エタノールから再結晶し、無色針状晶として2, 3-ビス(4-フルオロフェ
ニル)キノキサリン[18b](3.421g、96%の収率)を得た。この化合物の分
析を行ったところ、以下の結果であった。融点：132℃；

赤外分光分析結果(KBr, cm⁻¹): 3075, 3060, 1602, 1513, 1
478, 1393, 1345, 1225, 1161, 1129, 1095, 1054, 1
014, 980, 853, 840, 812, 764, 730, 664, 592, 543,
527；

¹H NMR(CDC1₃, 300MHz): δ [ppm]: 7.06(t, J
= 8.9 Hz, 2H), 7.51(dd, J = 8.9, 5.8 Hz, 2H),
7.79(dd, J = 6.4, 3.6 Hz, 2H), 8.16(dd, J = 6
.4, 3.6 Hz, 2H)；

¹³C NMR(CDC1₃, 75.5MHz): δ [ppm]: 115.5(J_{13C}
-¹⁹F = 22 Hz), 129.0, 130.1, 131.7(J_{13C}-¹⁹F = 8.
3 Hz), 134.8, 141.0, 152.0, 163.0(J_{13C}-¹⁹F = 24
9 Hz)。

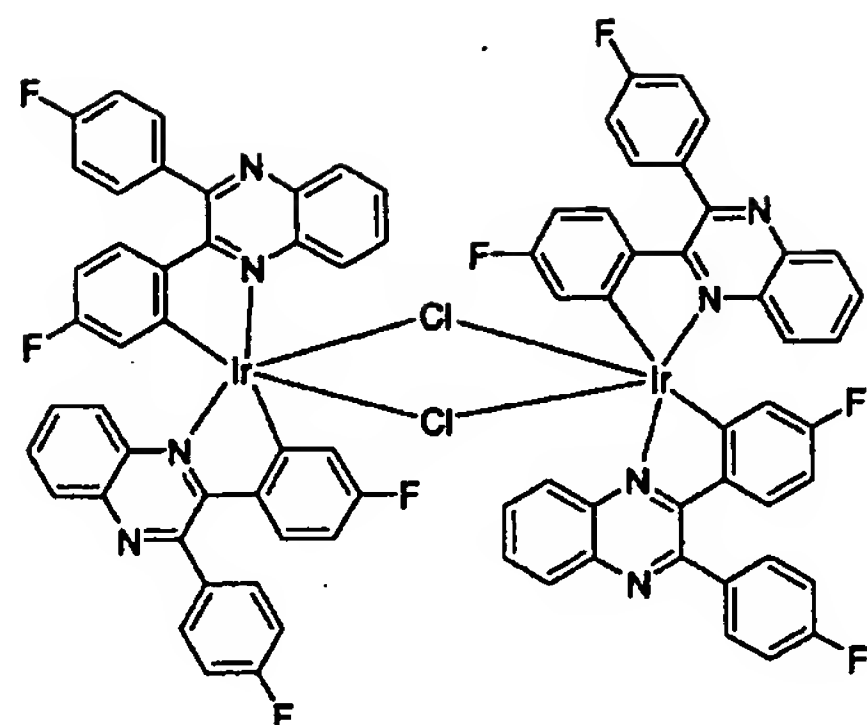
【0045】

(ロ) テトラキス[2, 3-ビス(4-フルオロフェニル)キノキサリル-N, C^{2'}
](μ-ジクロロ)ジイリジウム(III){環状イリジウム化一クロロ架橋二量体化合
物[19b]}の合成

【0046】

40

【化 1 2】



19b

10

【0047】

塩化イリジウム・*n*水和物 (1.493 g、5.00 mmol) の 2-エトキシエタノール/蒸留水 3 : 1 混合溶液 100 mL に、2,3-ビス(4-フルオロフェニル)キノキサリン [18b] (3.183 g、10.0 mmol) を加え、100℃で18時間加熱し、反応させた。室温まで冷却後、ジクロロメタン 100 mL を加え、水層を除いた後、溶媒を留去して得られた残さにエタノール 100 mL を加え、12時間放置後、析出物をろ別して、橙色固体としてテトラキス [2,3-ビス(4-フルオロフェニル)キノキサリル-N, C^{2'}] (μ-ジクロロ) ジイリジウム (III) [19b] (2.713 g、63% の収率) を得た。この化合物の分析を行ったところ、以下の結果であった。融点 : 300℃以上 ;

20

赤外分光分析結果 (KBr, cm⁻¹) : 3120, 3060, 2968, 1871, 1584, 1560, 1507, 1484, 1457, 1387, 1353, 1313, 1259, 1234, 1195, 1158, 1126, 1096, 1066, 1015, 842, 802, 758, 733, 611, 566, 530, 521 ;

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ [ppm] : 5.29 (dd, J = 8.6, 2.3 Hz, 1H), 6.26 (ddd, J = 8.6, 6.9, 2.3 Hz, 1H), 6.68 (ddd, J = 8.6, 6.9, 2.3 Hz, 1H), 6.91 (dd, J = 8.6, 5.7 Hz, 1H), 7.32 (ddd, J = 8.6, 6.9, 1.1 Hz, 1H), 7.35-7.46 (br, 2H), 7.70 (dd, J = 8.6, 1.1 Hz, 1H), 7.97-8.18 (br, 2H), 8.25 (d, J = 8.6 Hz, 1H) ;

30

¹³C NMR (CDCl₃, 75.5 MHz) : δ [ppm] : 109.8 (J_{13C-19F} = 22 Hz), 115.9 (J_{13C-19F} = 22 Hz), 117.0 (J_{13C-19F} = 22 Hz), 120.7 (J_{13C-19F} = 18 Hz), 125.6, 129.1 (J_{13C-19F} = 4.3 Hz), 130.6 (J_{13C-19F} = 7.7 Hz), 131.0 (J_{13C-19F} = 9.4 Hz), 132.5 (J_{13C-19F} = 8.3 Hz), 135.6 (J_{13C-19F} = 4.3 Hz), 138.2, 139.9, 142.3 (J_{13C-19F} = 2.0 Hz), 150.5, 151.3 (J_{13C-19F} = 7.5 Hz), 160.5 (J_{13C-19F} = 240 Hz), 162.2, 163.9 (J_{13C-19F} = 234 Hz) ;

40

元素定量分析の理論値 : C₈₀H₄₄Ir₂Cl₂F₈N₈ · 0.5 CH₂Cl₂ : C, 54.72 ; H, 2.57 ; N, 6.34.

実測値 : C, 54.66 ; H, 2.84 ; N, 6.30.

【0048】

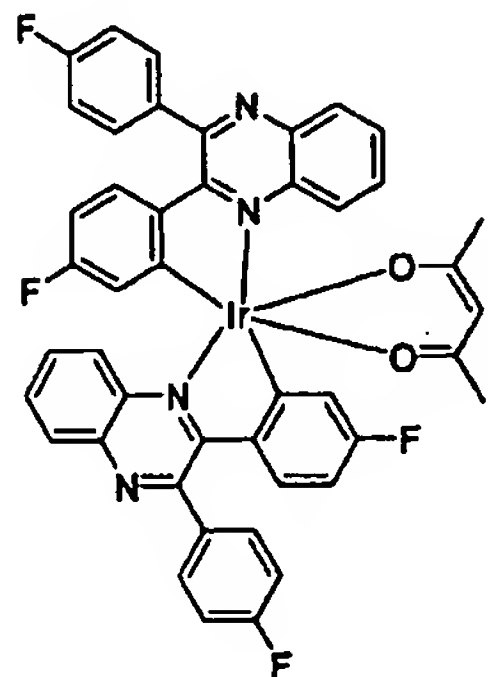
(ハ) ビス [2,3-ビス(4-フルオロフェニル)キノキサリル-N, C^{2'}] (2

50

、4-ペンタンジオナト- $\kappa O, \kappa O'$) イリジウム { (1, 3-ジオナト- $\kappa O, \kappa O'$) 有機金属化合物 [20b] } の合成

【0049】

【化13】



20b

【0050】

テトラキス [2, 3-ビス (4-フルオロフェニル) キノキサリル-N, C^{2'}] (μ -ジクロロ) ジイリジウム (111) [19b] (115.6 mg、0.068 mmol) と、2, 4-ペンタンジオン (20 μ L、0.194 mmol) と、炭酸ナトリウム (206.4 mg、1.95 mmol) とを2-エトキシエタノール 5 mL 中、100℃で18時間加熱攪拌して反応させた。室温まで冷却後、ジクロロメタン (100 mL) / 水 (50 mL \times 3) で抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒留去により得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: 酢酸エチル) で精製し、得られた固体をエーテル 5 mL で洗浄して、茶色固体としてビス [2, 3-ビス (4-フルオロフェニル) キノキサリル-N, C^{2'}] (2, 4-ペンタンジオナト- $\kappa O, \kappa O'$) イリジウム [20b] (100.5 mg、79%の収率) を得た。この化合物の分析を行ったところ、以下の結果であった。融点: 300℃以上;

赤外分光分析結果 (KBr, cm^{-1}): 3065, 2959, 2921, 1581, 1560, 1508, 1389, 1354, 1311, 1236, 1190, 1158, 1124, 1065, 841, 805, 762, 734, 612, 523;

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm]: 1.63 (s, 6H, CH₃), 4.71 (s, 1H, CH), 6.05 (dd, J = 9.1, 2.2 Hz, 2H), 6.39 (ddd, J = 9.1, 6.8, 2.2 Hz, 2H), 7.09 (dd, J = 9.1, 5.7 Hz, 2H), 7.30-7.35 (br, 4H), 7.53 (ddd, J = 9.1, 6.8, 2.2 Hz, 2H), 7.68 (ddd, J = 9.1, 6.8, 1.2 Hz, 2H), 8.00 (br, 8H), 8.11 (dd, J = 6.8, 1.2 Hz, 2H), 8.20 (dd, J = 6.8, 1.2 Hz, 2H);

¹³C NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ [ppm]: 28.3 (CH₃), 100.2 (CH), 108.9 (J_{13C-19F} = 23 Hz), 116.2 (J_{13C-19F} = 23 Hz), 122.5 (J_{13C-19F} = 18 Hz), 125.2, 129.2 (J_{13C-19F} = 23 Hz), 130.7, 131.3, 131.8 (J_{13C-19F} = 8.9 Hz), 135.7 (J_{13C-19F} = 3.2 Hz), 139.7, 141.3, 142.0, 156.4 (J_{13C-19F} = 7.2 Hz), 161.5 (J_{13C-19F} = 271 Hz), 162.4, 163.6 (J_{13C-19F} = 250 Hz), 185.8 (CO);

元素定量分析の理論値: C₄₅H₂₉IrF₄N₄O₂ · 0.5CH₂Cl₂: C, 56.43; H, 3.21; N, 5.79.

実測値：C, 56.32; H, 3.09; N, 5.73.

この化合物の光励起発光スペクトルを、濃度 1.0×10^{-5} モル毎リットルのジクロロメタン溶液として温度 298 K で測定した結果、発光ピーク波長は 647 nm であり、発光量子収率は 0.71 であった。

【0051】

論文 *Advanced Materials*, 2003, 15 (3), 224-228 に開示された $\text{Ir}(\text{DBQ})_2(\text{acac})$ の発光ピーク波長が 618 nm、発光量子収率が 0.53 であった事と比較すると、本発明では発光効率を大幅に向上させる事ができただけでなく、発光のスペクトル特性も、より原色の赤色に近い特性を実現する事ができた。

10

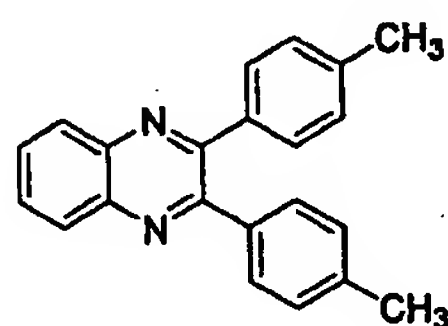
【0052】

<合成実施例 3>

(イ) 2,3-ビス(4-メチルフェニル)キノキサリン [18c] の合成

【0053】

【化14】



18c

20

【0054】

1,2-フェニレンジアミン (2.163 g、20.0 mmol) と 4,4'-ジメチルベンジル (4.766 g、20.0 mmol) とをエタノール (50 mL) 溶媒中、24 時間加熱還流させた。室温まで冷却後、水 100 mL を加え、析出物をろ別し、ろ別した固体を 100 °C で 4 時間減圧乾燥して、無色針状晶として 2,3-ビス(4-メチルフェニル)キノキサリン [18c] (5.972 g、96% の収率) を得た。この化合物の分析を行ったところ、以下の結果であった。融点：149 °C;

30

赤外分光分析結果 (KBr , cm^{-1}): 3030, 2969, 2913, 2863, 1612, 1556, 1514, 1475, 1409, 1394, 1344, 1308, 1280, 1249, 1223, 1213, 1186, 1142, 1110, 1056, 1020, 977, 965, 951, 832, 820, 761, 723, 607, 594, 546, 528;

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm]: 2.37 (s, 3H, CH_3), 7.14 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.74 (dd, $J = 3.4, 6.4$ Hz, 2H), 8.15 (dd, $J = 3.4, 6.4$ Hz, 2H);

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ [ppm]: 21.5 (CH_3), 128.9, 129.0, 129.5, 129.6, 136.2, 138.6, 141.0, 153.3;

40

元素定量分析の理論値: $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2$: C, 85.13; H, 5.85; N, 9.03

実測値: C, 84.95; H, 5.93; N, 9.07.

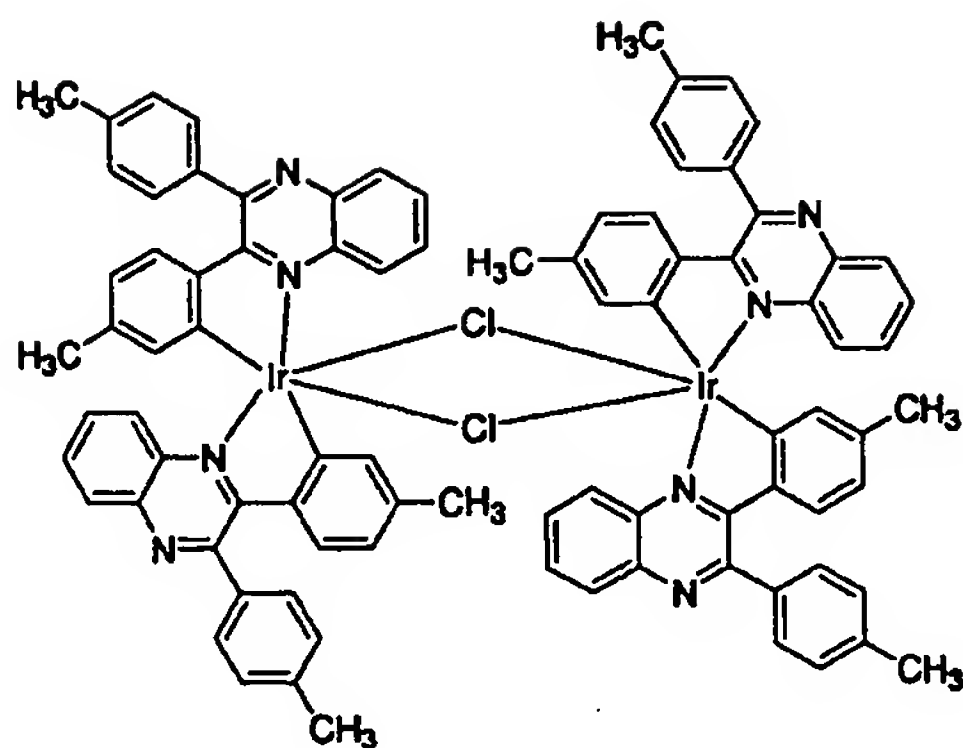
【0055】

(ロ) テトラキス [2,3-ビス(4-メチルフェニル)キノキサリル-N, $\text{C}^{2'}$] (μ -ジクロロ)ジイリジウム (III) {環状イリジウム化-クロロ架橋二量体化合物 [19c]} の合成

【0056】

50

【化15】



19c

10

【0057】

塩化イリジウム・*n*水和物 (1.493 g、5.00 mmol) の2-エトキシエタノール/蒸留水3:1混合溶液100 mLに、2,3-ビス(4-メチルフェニル)キノキサリン[18c] (3.104 g、10.0 mmol)を加え、100℃で18時間加熱し、反応させた。室温まで冷却後、ジクロロメタン100 mLを加え、水層を除いた後、溶媒を留去して得られた残さにエタノール100 mLを加え、12時間放置後、析出物をろ別して、褐色固体としてテトラキス[2,3-ビス(4-メチルフェニル)キノキサリル-N, C^{2'}](μ-ジクロロ)ジイリジウム(III)[19c] (3.572 g、84%の収率)を得た。この化合物の分析を行ったところ、以下の結果であった。融点: 300℃以上;

20

赤外分光分析結果 (KBr, cm⁻¹): 3026, 2950, 2918, 2857, 1586, 1509, 1483, 1457, 1388, 1353, 1317, 1235, 1209, 1183, 1140, 1073, 1042, 1020, 980, 828, 809, 756, 730, 613, 512;

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm]: 2.57 (s, 3H, CH₃), 5.47 (d, J = 1.3 Hz, 1H), 6.28 (dd, J = 8.4, 1.3 Hz, 1H), 6.65 (ddd, J = 8.4, 6.9, 1.3 Hz, 1H), 6.79 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.24 (ddd, J = 8.4, 6.9, 1.3 Hz, 1H), 7.42-7.57 (br, 2H), 7.65 (dd, J = 8.4, 1.3 Hz, 1H), 7.88-8.03 (br, 2H), 8.35 (d, J = 8.4 Hz, 1H);

30

¹³C NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ [ppm]: 21.2 (CH₃), 21.8 (CH₃), 122.3, 126.4, 128.3, 128.5, 128.7, 128.9, 129.6, 135.4, 137.3, 137.9, 138.0, 139.5, 140.3, 143.9, 150.5, 151.8, 163.3.

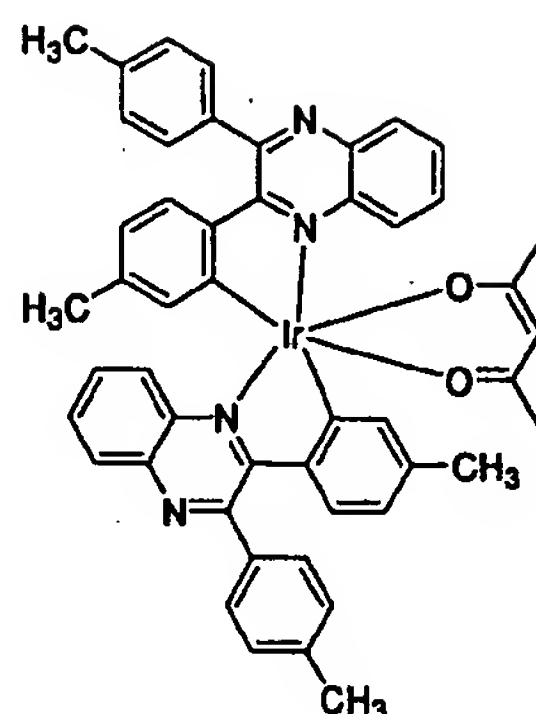
40

【0058】

(ハ)ビス[2,3-ビス(4-メチルフェニル)キノキサリル-N, C^{2'}](2,4-ペンタンジオナト-κO, κO')イリジウム{(1,3-ジオナト-κO, κO')有機金属化合物[20c]}の合成

【0059】

【化16】



20c

10

【0060】

テトラキス[2,3-ビス(4-メチルフェニル)キノキサリル-N, C^{2'}](μ-ジクロロ)ジイリジウム(III) [19c] (115.6 mg、0.068 mmol)と、2,4-ペンタンジオン (20 μL、0.194 mmol)と、炭酸ナトリウム (206.4 mg、1.95 mmol)とを2-エトキシエタノール5 mL中、100℃で18時間加熱攪拌して反応させた。室温まで冷却後、ジクロロメタン(100 mL)/水(50 mL×3)で抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒留去により得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:酢酸エチル)で精製し、得られた固体をエーテル5 mLで洗浄して、茶色固体としてビス[2,3-ビス(4-メチルフェニル)キノキサリル-N, C^{2'}](2,4-ペンタンジオナト-κO, κO')イリジウム[20c] (39.6 mg、32%の収率)を得た。この化合物の分析を行ったところ、以下の結果であった。融点:300℃以上;

20

赤外分光分析結果(KBr, cm⁻¹): 3028, 2927, 2857, 1583, 1560, 1522, 1391, 1352, 1316, 1261, 1183, 1140, 1072, 810, 767, 732, 612, 513;

30

¹H NMR(CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm]: 1.59 (s, 6H, CH₃), 2.51 (s, 6H, CH₃), 4.67 (s, 1H, CH), 6.28 (d, J = 1.1 Hz, 2H), 6.46 (dd, J = 8.6, 1.7 Hz, 2H), 7.05 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.40-7.59 (m, 6H), 7.61 (ddd, J = 8.6, 6.8, 1.1 Hz, 2H), 7.90-7.93 (br, 2H), 8.09 (dd, J = 8.6, 1.7 Hz, 2H), 8.21 (d, J = 8.6 Hz, 2H);

¹³C NMR(CDCl₃, 75.5 MHz): δ [ppm]: 21.5 (CH₃), 21.7 (CH₃), 28.3 (CH₃), 99.9 (CH), 121.9, 125.7, 128.6, 128.7, 129.6, 129.8, 130.0, 137.3, 137.5, 138.4, 139.5, 139.6, 141.5, 143.5, 153.2, 154.6, 163.5, 185.5 (CO).

40

この化合物の光励起発光スペクトルを、濃度1.0×10⁻⁵モル毎リットルのジクロロメタン溶液として温度298 Kで測定した結果、発光ピーク波長は669 nmであり、発光量子収率は0.79であった。

【0061】

論文Advanced Materials, 2003, 15(3), 224-228に開示されたIr(DBQ)₂(acac)の発光ピーク波長が618 nm、発光量子収率が0.53であった事と比較すると、本発明では発光効率を大幅に向上させる事ができただけでなく、発光のスペクトル特性も、より原色の赤色に近い特性を実現する事ができ

50

た。

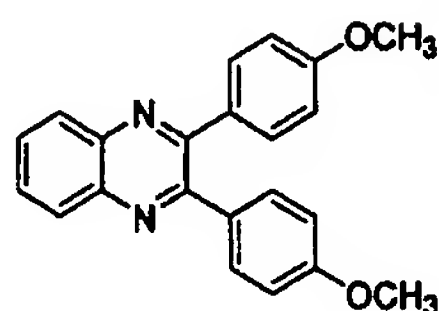
【0062】

<合成実施例4>

(イ) 2, 3-ビス(4-メトキシフェニル)キノキサリン[18d]の合成

【0063】

【化17】



18d

10

【0064】

1, 2-フェニレンジアミン(2.163g、20.0mmol)と4, 4'-ジメトキシベンジル(5.406g、20.0mmol)とをエタノール(50mL)溶媒中、24時間加熱還流させた。室温まで冷却後、水100mLを加え、析出物をろ別し、ろ別した固体を熱エタノールから再結晶し、無色針状晶として2, 3-ビス(4-メトキシフェニル)キノキサリン[18d](6.121g、89%の収率)を得た。この化合物の

20

分析を行ったところ、以下の結果であった。融点：148℃；

赤外分光分析結果(KBr, cm^{-1}): 3062, 3005, 2960, 2935, 2838, 1607, 1577, 1513, 1477, 1458, 1394, 1347, 1288, 1244, 1171, 1139, 1112, 1059, 1028, 977, 830, 780, 765, 734, 660, 596, 546；

^1H NMR(CDCl_3 , 300MHz): δ [ppm]: 3.84(s, 3H, CH_3O), 6.87(d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.49(d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.73(dd, $J = 3.4, 6.4$ Hz, 2H), 8.13(dd, $J = 3.4, 6.4$ Hz, 2H)；

^{13}C NMR(CDCl_3 , 75.5MHz): δ [ppm]: 55.3(CH_3O), 113.7, 128.9, 129.4, 131.1, 131.5, 140.9, 152.9, 159.9；

30

元素定量分析の理論値： $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ ：C, 77.17；H, 5.30；N, 8.18。

実測値：C, 77.02；H, 5.28；N, 8.19。

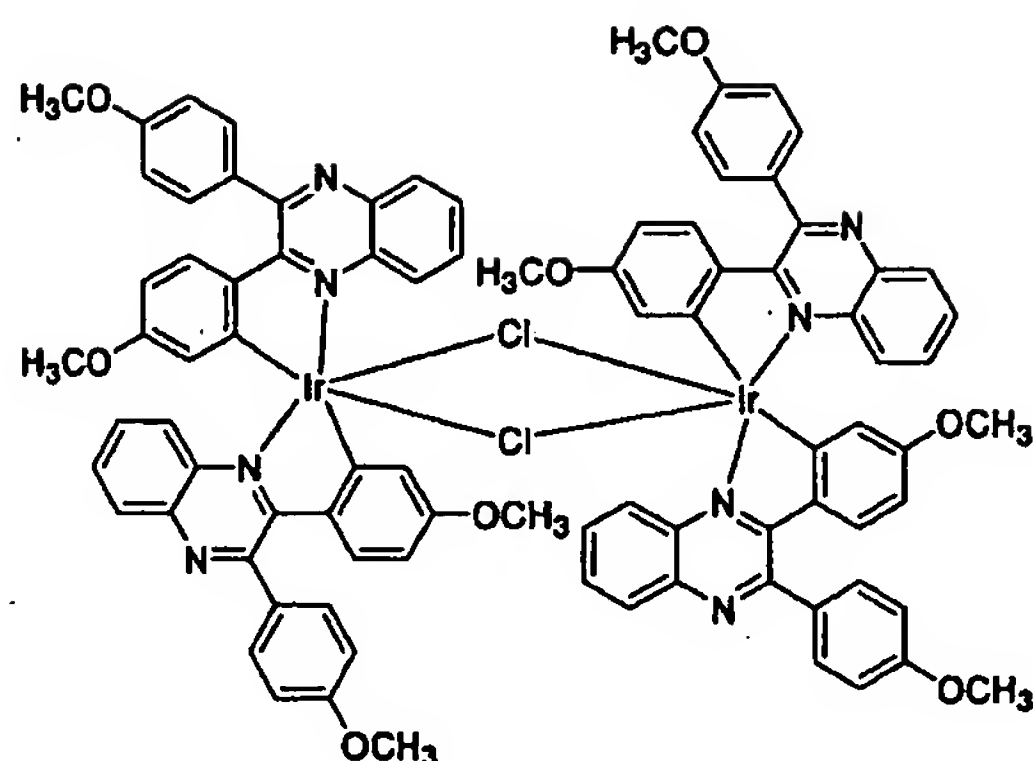
【0065】

(ロ) テトラキス[2, 3-ビス(4-メトキシフェニル)キノキサリル- N, C^2] (μ -ジクロロ)ジイリジウム(III) {環状イリジウム化-クロロ架橋二量体化合物[19d]}の合成

【0066】

40

【化 18】



19 d

10

【0067】

塩化イリジウム・ n 水和物 (0.299 g、1.00 mmol) の 2-エトキシエタノール/蒸留水 3 : 1 混合溶液 20 mL に、2,3-ビス (4-メトキシフェニル) キノキサリン [18 d] (0.685 g、2.00 mmol) を加え、100℃で18時間加熱し、反応させた。室温まで冷却後、ジクロロメタン 100 mL を加え、水層を除いた後、溶媒を留去して得られた残さにエタノール 100 mL を加え、12時間放置後、析出物をろ別して、赤色固体としてテトラキス [2,3-ビス (4-メトキシフェニル) キノキサリル-N, C^{2'}] (μ-ジクロロ) ジイリジウム (III) [19 d] (0.748 g、82% の収率) を得た。この化合物の分析を行ったところ、以下の結果であった。融点 : 300℃以上 ;

20

赤外分光分析結果 (KBr, cm^{-1}) : 3070, 2932, 2834, 1606, 1580, 1507, 1457, 1384, 1353, 1302, 1254, 1222, 1174, 1132, 1031, 837, 758, 615, 548 ;

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ [ppm] : 3.99 (s, 3H, CH₃O), 5.21 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 6.07 (dd, J = 8.7, 2.6 Hz, 1H), 6.65 (dd, J = 8.7, 7.5 Hz, 1H), 6.91 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.20 (dd, J = 8.7, 7.5 Hz, 1H), 7.21-7.26 (br, 2H), 7.60 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.98-8.08 (br, 2H), 8.41 (d, J = 8.7 Hz, 1H) ;

30

¹³C NMR (CDCl₃, 75.5 MHz) : δ [ppm] : 54.3 (CH₃O), 55.5 (CH₃O), 109.0, 113.7, 115.1, 118.3, 126.3, 127.8, 128.5, 129.5, 130.5, 132.6, 137.9, 139.3, 140.0, 151.2, 152.7, 158.1, 160.7, 163.0 ;

40

元素定量分析の理論値 : C₈₈H₆₈Ir₂Cl₂N₈O₈ · H₂O : C, 57.48 ; H, 3.84 ; N, 6.09.

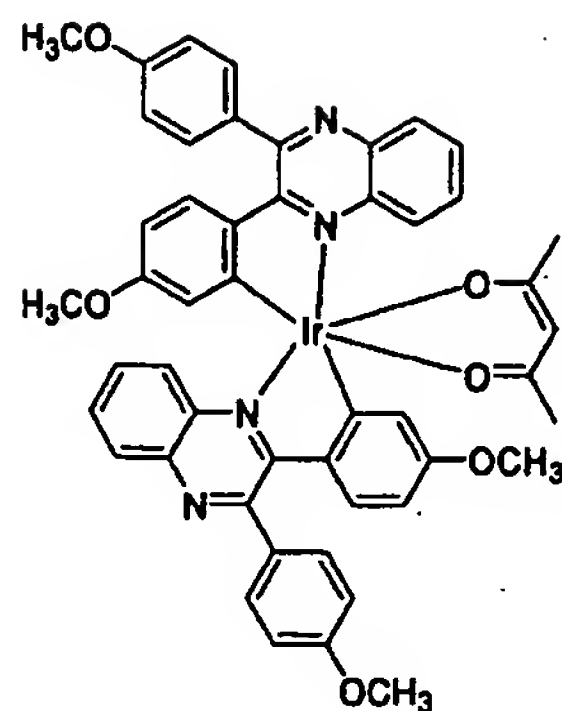
実測値 : C, 57.44 ; H, 3.91 ; N, 5.95.

【0068】

(ハ) ビス [2,3-ビス (4-メトキシフェニル) キノキサリル-N, C^{2'}] (2,4-ペンタンジオナト-κO, κO') イリジウム { (1,3-ジオナト-κO, κO') 有機金属化合物 [20 d] } の合成

【0069】

【化19】



20d

10

【0070】

テトラキス〔2, 3-ビス(4-メトキシフェニル)キノキサリル-N, C^{2'}〕(μ-ジクロロ)ジイリジウム(III)〔19d〕(124.4mg、0.068mmol)と、2, 4-ペンタンジオン(20μL、0.194mmol)と、炭酸ナトリウム(206.4mg、1.95mmol)とを2-エトキシエタノール5mL中、100℃で18時間加熱攪拌して反応させた。室温まで冷却後、ジクロロメタン(100mL)/水(50mL×3)で抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒留去により得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: 酢酸エチル)で精製し、得られた固体をエーテル5mLで洗浄して、茶色固体としてビス〔2, 3-ビス(4-メトキシフェニル)キノキサリル-N, C^{2'}〕(2, 4-ペンタンジオナト-κO, κO')イリジウム〔20c〕(75.0mg、56%の収率)を得た。この化合物の分析を行ったところ、以下の結果であった。融点: 300℃以上;

20

赤外分光分析結果(KBr, cm⁻¹): 3065, 2959, 2922, 2833, 1580, 1560, 1518, 1507, 1457, 1437, 1395, 1303, 1257, 1222, 1175, 1131, 1031, 838, 765, 614;

30

¹H NMR(CDCl₃, 300MHz): δ [ppm]: 1.61(s, 6H, CH₃), 3.94(s, 6H, CH₃O), 4.70(s, 1H, CH), 5.93(d, J = 2.7 Hz, 2H), 6.24(dd, J = 8.6, 2.7 Hz, 2H), 7.11(d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.11-7.13(m, 4H), 7.45(ddd, J = 8.6, 6.8, 1.1 Hz, 2H), 7.57(ddd, J = 8.6, 6.8, 1.1 Hz, 2H), 7.95-7.99(br, 2H), 8.05(dd, J = 8.6, 1.7 Hz, 2H), 8.23(d, J = 8.6 Hz, 2H);

¹³C NMR(CDCl₃, 75.5MHz): δ [ppm]: 28.3(CH₃), 54.7(CH₃O), 55.5(CH₃O), 100.0(CH), 107.6, 114.4, 120.9, 125.5, 128.2, 128.7, 129.8, 130.7, 131.5, 132.6, 139.1, 139.4, 141.3, 152.6, 156.7, 158.7, 160.6, 163.2, 185.5;

40

元素定量分析の理論値: C₄₉H₄₁IrN₄O₆: C, 60.42; H, 4.24; N, 5.75.

実測値: C, 60.13; H, 4.41; N, 5.60.

この化合物の光励起発光スペクトルを、濃度1.0×10⁻⁵モル毎リットルのジクロロメタン溶液として温度298Kで測定した結果、発光ピーク波長は659nmであり、発光量子収率は0.67であった。

【0071】

50

論文 *Advanced Materials*, 2003, 15 (3), 224-228 に開示された $\text{Ir}(\text{DBQ})_2(\text{acac})$ の発光ピーク波長が 618 nm、発光量子収率が 0.53 であった事と比較すると、本発明では発光効率を大幅に向上させる事ができただけでなく、発光のスペクトル特性も、より原色の赤色に近い特性を実現する事ができた。

【0072】

化合物 18a ~ 18d、19a ~ 19d 及び 20a ~ 20d の収率を、表 1 及び表 2 にまとめて示す。

【0073】

【表 1】

10

R	収率 [%]	R	収率 [%]
H	86 % (18a)	CH ₃	96 % (18c)
F	96 % (18b)	CH ₃ O	89 % (18d)

【0074】

【表 2】

20

R	収率 [%]
H	80 % (19a) 95 % (20a)
F	63 % (19b) 79 % (20b)
CH ₃	84 % (19c) 32 % (20c)
CH ₃ O	82 % (19d) 56 % (20d)

【0075】

<キノキサリン誘導体化合物の光物性測定結果のまとめ>

キノキサリン誘導体化合物と (1, 3-ジオナト-κO, κO') 有機金属化合物について紫外可視吸収および光励起発光スペクトルの測定を行った結果を表 3 に示す。紫外可視吸収スペクトルにおいて、キノキサリン誘導体化合物は 200 ~ 300 nm、330 および 360 nm に吸収が、それぞれ観察された。(1, 3-ジオナト-κO, κO') 有機金属化合物ではこれらの吸収のほかに、470 ~ 480 nm に新たな吸収が観察された。

30

【0076】

(1, 3-ジオナト-κO, κO') 有機金属化合物の光励起発光スペクトルを測定した結果、647 ~ 670 nm に発光ピーク波長を持つ極めて色純度の高い赤色発光を示した(励起波長は 380 ~ 400 nm)。発光量子収率は、0.50 ~ 0.79 と極めて良好な値を示した。

【0077】

40

【表 3】

No.	紫外可視吸収スペクトル λ_{\max} (nm) (log ϵ) ^a	励起波長 λ_{\max} (nm) ^a	発光波長 λ_{\max} (nm) ^a	量子収率
18a	229 (5.13), 260 (4.83), 279 (4.76), 324 (4.65), 356 (4.05)	292	345	
18b	231 (5.39), 259 (5.03), 279 (4.96), 304 (4.79), 324 (4.70), 356 (4.12)	295	345	
18c	232 (5.47), 261 (5.10), 306 (4.76), 322 (4.53), 357 (4.11)	296	345	
18d	236 (5.48), 279 (5.15), 305 (4.90), 322 (4.63), 363 (4.23)	295	344	
20a	233 (5.43), 257 (5.15), 281 (5.11), 306 (4.93), 325 (4.79), 378 (4.41), 480 (3.93)	379	670	0.50
20b	232 (5.37), 257 (5.08), 279 (5.03), 304 (4.91), 322 (4.79), 360 (4.35), 471 (3.99)	377	647	0.71
20c	232 (5.36), 254 (5.15), 280 (5.03), 380 (4.53), 477 (4.07)	383	669	0.79
20d	230 (5.27), 262 (5.05), 287 (4.90), 389 (4.31), 414 (4.35), 477 (4.04)	418	659	0.67

^a 1.0×10^{-5} M in CH_2Cl_2 solution at 298K

【0078】

<合成実施例 5>

対称型 2, 3-二置換キノキサリン誘導体化合物の合成 (合成スキーム 1、表 4、表 6 を参照) 20

2, 3-ジクロロキノキサリン (199.0 mg, 1.0 mmol) と、目的の化合物の構造に対応するボロン酸誘導体 (2.2 mmol) と、カップリング触媒として作用する $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (69.3 mg, 6 mol%) とをフラスコ中でアルゴン雰囲気 に置換し、トルエン (5 mL)、エタノール (0.7 mL)、及び K_2CO_3 水溶液 (2.0 M: 2.2 mL) とを、ラバーセプタムを通してシリンジで注入し、48 時間、還流状態で加熱攪拌し、反応させた。放冷後、少量のジクロロメタンを加え、分液ロートに移した。有機層を分離した後、水層をジクロロメタンで 2 回抽出し、抽出した有機層を全て混合し、水洗後、無水 MgSO_4 で乾燥させ、濾過によって MgSO_4 を除去した。溶媒除去により得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒は酢酸エチル: n -ヘキサン) の体積比 1:10 の混合溶媒) で精製し、目的のキノキサリン誘導体化合物を得た。キノキサリン誘導体化合物の分析を行ったところ、以下の結果であった。

【0079】

・ 2, 3-ビス (2-メチルフェニル) キノキサリン {キノキサリン誘導体化合物 (1d)}

白色固体; 融点: 132~133℃;

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm]: 8.20 (dd, $J = 6.5, 3.5$ Hz, 2H), 7.82 (dd, $J = 6.3, 3.6$ Hz, 2H), 7.16-7.24 (m, 4H), 7.04-7.13 (m, 4H), 2.21 (s, 6H);

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ [ppm]: 154.9, 140.8, 137.9, 136.1, 130.4, 129.90, 129.87, 129.1, 128.4, 125.2, 20.0;

赤外分光分析結果 (KBr , cm^{-1}): 3057, 3023, 2924, 1603, 1559, 1493, 1477, 1455, 1376, 1341, 1324, 1213, 1129, 1055, 1032, 976, 871, 818, 784, 763, 746, 732, 606, 588, 567;

EIMS 質量分析結果 m/z : 310 (M^+); 元素定量分析の理論値 $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2$: C, 85.13; H, 5.85; N, 9.03. 実測値: C, 84.84; H, 5.87; N, 8.94.

・ 2, 3-ビス (2-トリフルオロメチルフェニル) キノキサリン (1f)

白色固体; 融点: 140~141℃;

 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm]: 8.20 (dd, $J = 6.5, 3.5$ Hz, 2H), 7.86 (dd, $J = 6.5, 3.5$ Hz, 2H), 7.76 (dd, $J = 8.0, 0.8$ Hz, 2H), 7.34-7.46 (m, 4H), 7.20 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H);

 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ [ppm]: 131.1, 130.7, 129.3, 129.0, 128.7, 127.0, 126.9, 125.8, 122.1;
赤外分光分析結果 (KBr , cm^{-1}): 3068, 1977, 1952, 1843, 1725, 1647, 1606, 1579, 1560, 1479, 1446, 1346, 1308, 1270, 1146, 1065, 1033, 979, 961, 809, 771, 693, 648, 612, 584, 573;EIMS 質量分析結果 m/z : 418 (M^+); 元素定量分析の理論値 $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{N}_2$: C, 63.16; H, 2.89; N, 6.70. 実測値: C, 63.15; H, 2.91; N, 6.63.

【0080】

・ 2, 3-ビス (1-ナフチル) キノキサリン [1g]

白色固体; 融点: 208~209℃;

 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm]: 8.31 (dd, $J = 6.5, 3.5$ Hz, 2H), 7.86-7.93 (m, 4H), 7.77 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.69 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.32-7.44 (m, 4H), 7.12-7.24 (m, 4H);

 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ [ppm]: 150.5, 136.6, 131.3, 129.0, 127.1, 125.9, 124.9, 124.4, 123.8, 123.2, 121.9, 121.3, 120.9, 120.1;
赤外分光分析結果 (KBr , cm^{-1}): 3057, 1943, 1824, 1592, 1559, 1535, 1507, 1475, 1318, 1248, 1176, 1113, 973, 947, 865, 801, 766, 657, 610, 563, 538;EIMS 質量分析結果 m/z : 382 (M^+); 元素定量分析の理論値 $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_2$: C, 87.93; H, 4.74; N, 7.32. 実測値: C, 87.66; H, 4.82; N, 7.30.

【0081】

<合成実施例 6>

非対称型 2, 3-二置換キノキサリン誘導体化合物の合成 (合成スキーム 2、表 5、表 6 を参照)

2, 3-ジクロロキノキサリン (398.1 mg, 2.0 mmol) と、目的の化合物の構造に対応する第 1 のボロン酸誘導体化合物 $\text{Ar}^1\text{B}(\text{OH})_2$ (2.2 mmol) と、カップリング触媒として作用する $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (27.5 mg, 1.5 mol%) と、トリシクロヘキシルホスフィン [Cy3P と略記] (20.2 mg, 3.6 mol%) と、 Cs_2CO_3 (1303.3 mg, 4.0 mmol) とを、フラスコ中でアルゴン雰囲気置換し、ジオキサン 5 mL をシリンジで注入し、24 時間、85℃で加熱攪拌し、反応させた。室温まで放冷後、少量のジクロロメタンを加え、セライトで濾過した。溶媒留去により得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的のモノハロゲン化キノキサリン誘導体化合物群 2 を得た。

【0082】

モノハロゲン化キノキサリン誘導体化合物群 2 (1.0 mmol) と、目的の化合物の構造に対応する第 2 のボロン酸誘導体化合物 $\text{Ar}^2\text{B}(\text{OH})_2$ (1.1 mmol) と、カップリング触媒として作用する $\text{Pd}(\text{PPH}_3)_4$ (34.7 mg, 3.0 mol%) とを、フラスコ中でアルゴン雰囲気置換し、トルエン (2.5 mL) と、エタノール

(0.35 mL) と、 K_2CO_3 (2.0 モル毎リットルの水溶液として 1.1 mL) とを、ラバーセプタムを通してシリンジで注入し、48 時間、還流状態で加熱攪拌し、反応させた。放冷後、少量のジクロロメタンを加え、分液ロートに移した。有機層を分離した後、水層をジクロロメタンで 2 回抽出し、抽出した有機層を全て混合し、水洗後、無水 $MgSO_4$ で乾燥させ、濾過によって $MgSO_4$ を除去した。溶媒留去により得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒は酢酸エチル: n-ヘキサンの体積比 1:10 の混合溶媒) で精製し、目的のキノキサリン誘導体化合物を得た。

【0083】

キノキサリン誘導体化合物の分析を行ったところ、以下の結果であった。

【0084】

・2-クロロ-3-(2-メチルフェニル)キノキサリン (2b)

白色固体; 融点: 119~120℃;

1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ [ppm]: 8.14-8.17 (m, 1H), 8.08-8.12 (m, 1H), 7.79-7.86 (m, 2H), 7.40-7.45 (m, 2H), 7.34-7.38 (m, 2H), 2.23 (s, 3H);

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ [ppm]: 154.3, 153.0, 147.2, 141.2, 140.6, 136.6, 136.2, 130.8, 130.3, 129.4, 129.1, 128.8, 128.1, 125.8, 19.7;

赤外分光分析結果 (KBr , cm^{-1}): 3061, 3034, 1684, 1653, 1559, 1539, 1482, 1456, 1331, 1293, 1276, 1153, 1130, 1086, 981, 775, 760, 723, 601;

EIMS 質量分析結果 m/z : 254 (M^+); 元素定量分析の理論値 $C_{15}H_{11}ClN_2$: C, 70.73; H, 4.35; N, 11.00; Cl, 13.92. 実測値: C, 70.58; H, 4.39; N, 11.00; Cl, 13.80.

【0085】

・2-クロロ-3-(2-メトキシフェニル)キノキサリン (2c)

白色固体; 融点: 134~135℃;

1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ [ppm]: 8.13-8.18 (m, 1H), 8.05-8.10 (m, 1H), 7.75-7.82 (m, 2H), 7.42-7.53 (m, 2H), 7.10-7.16 (m, 1H), 7.04 (dd, $J = 8.3, 0.8$ Hz, 1H), 3.82 (s, 3H);

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ [ppm]: 157.1, 152.5, 148.0, 141.0, 140.8, 139.7, 131.1, 130.6, 130.1, 130.0, 129.1, 128.1, 120.8, 111.0, 55.6;

赤外分光分析結果 (KBr , cm^{-1}): 3033, 2828, 1601, 1585, 1559, 1495, 1465, 1433, 1386, 1335, 1303, 1269, 1251, 1118, 1089, 1047, 1027, 983, 935, 849, 771, 755, 687, 601, 544;

EIMS 質量分析結果 m/z : 270 (M^+); 元素定量分析の理論値 $C_{15}H_{11}ClN_2O$: C, 66.55; H, 4.10; N, 10.35; Cl, 13.10. 実測値: C, 66.44; H, 4.19; N, 10.30; Cl, 12.88.

【0086】

・2-(2-メチルフェニル)-3-フェニルキノキサリン [3c]

白色固体; 融点: 109~110℃;

1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 8.16-8.24 (m, 2H), 7

10

20

30

40

50

7.8-7.82 (m, 2H), 7.48-7.52 (m, 2H), 7.15-7.34 (m, 7H), 2.01 (s, 3H);

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ [ppm]: 154.3, 153.5, 141.4, 140.8, 138.8, 138.4, 135.8, 130.4, 129.91, 129.86, 129.79, 129.5, 129.2, 129.1, 128.72, 128.64, 127.9, 125.9, 19.8;

赤外分光分析結果 (KBr , cm^{-1}): 3056, 3022, 2925, 1602, 1559, 1544, 1495, 1478, 1457, 1442, 1394, 1379, 1345, 1247, 1219, 1129, 1077, 1056, 1026, 977, 924, 764, 725, 695, 603, 565, 553;

EIMS 質量分析結果 m/z : 296 (M^+); 元素定量分析の理論値 $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2$: C, 85.11; H, 5.44; N, 9.45. 実測値: C, 85.14; H, 5.60; N, 9.40.

【0087】

・2-(2-メチルフェニル)-3-(4-メチルフェニル)キノキサリン [3d]
: 白色固体; 融点: 121~122°C;

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm]: 8.15-8.22 (m, 2H), 7.76-7.80 (m, 2H), 7.16-7.41 (m, 6H), 7.08 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 2.33 (s, 3H), 2.01 (s, 3H);

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ [ppm]: 154.3, 153.5, 141.4, 140.7, 139.1, 138.8, 135.8, 135.6, 130.4, 129.81, 129.80, 129.6, 129.4, 129.1, 129.0, 128.7, 128.6, 125.9, 21.4, 19.8;

赤外分光分析結果 (KBr , cm^{-1}): 3060, 3018, 2960, 2924, 1614, 1557, 1539, 1513, 1476, 1457, 1392, 1381, 1342, 1248, 1213, 1184, 1127, 1056, 1039, 1021, 978, 847, 832, 805, 767, 728, 601, 555, 509, 463;

EIMS 質量分析結果 m/z : 310 (M^+); 元素定量分析の理論値 $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2$: C, 85.13; H, 5.85; N, 9.03. 実測値: C, 84.93; H, 6.04; N, 8.86.

【0088】

・2-(4-メトキシフェニル)-3-(2-メチルフェニル)キノキサリン (3e)
: 白色固体; 融点: 104~105°C;

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm]: 8.13-8.20 (m, 2H), 7.75-7.80 (m, 2H), 7.44-7.47 (m, 2H), 7.17-7.37 (m, 4H), 6.78-6.81 (m, 2H), 3.79 (s, 3H), 2.00 (s, 3H);

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ [ppm]: 160.1, 154.2, 153.0, 141.5, 140.6, 139.2, 135.7, 130.9, 130.8, 130.4, 129.81, 129.75, 129.4, 129.04, 129.01, 128.6, 126.0, 113.5, 55.3, 19.7;

赤外分光分析結果 (KBr , cm^{-1}): 3060, 3000, 2934, 2837, 1603, 1577, 1513, 1476, 1457, 1392, 1341, 1294, 1250, 1174, 1143, 1028, 976, 838, 809, 768, 730, 646, 600, 557, 544;

EIMS 質量分析結果 m/z : 326 (M^+); 元素定量分析の理論値 $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$: C, 80.96; H, 5.56; N, 8.58. 実測値: C, 80.87; H, 5.70; N, 8.45.

10

20

30

40

50

・ 2 - (2 - メトキシフェニル) - 3 - (2 - メチルフェニル) キノキサリン [3 f]

白色固体； 融点：122～123℃；

^1H NMR (CDCl₃, 300MHz) : δ [ppm] : 8.16-8.23 (m, 2H), 7.76-7.81 (m, 2H), 7.54 (dd, J = 7.5, 1.5 Hz, 1H), 7.26-7.33 (m, 1H), 7.16-7.18 (m, 2H), 7.00-7.07 (m, 3H), 6.65 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 3.36 (s, 3H), 2.26 (s, 3H) ;

^{13}C NMR (CDCl₃, 75.5MHz) : δ [ppm] : 156.2, 155.6, 153.2, 141.1, 140.8, 138.3, 136.4, 131.0, 130.4, 130.1, 129.6, 129.5, 129.3, 129.2, 129.1, 128.2, 128.0, 124.5, 120.7, 110.4, 54.6, 20.0 ;

赤外分光分析結果 (KBr, cm⁻¹) : 3068, 3007, 2965, 2934, 2834, 1600, 1582, 1559, 1493, 1477, 1461, 1433, 1391, 1340, 1328, 1276, 1252, 1114, 1057, 1037, 1021, 977, 816, 766, 749, 692, 609, 549 ;

EIMS 質量分析結果 m/z : 326 (M⁺) ; 元素定量分析の理論値 C₂₂H₁₈N₂O : C, 80.96 ; H, 5.56 ; N, 8.58. 実測値 : C, 80.95 ; H, 5.72 ; N, 8.54.

[0089]

・ 2 - (2 - メトキシフェニル) - 3 - (4 - メチルフェニル) キノキサリン (3 g)

白色固体； 融点：137～138℃；

^1H NMR (CDCl₃, 300MHz) : δ [ppm] : 8.15-8.20 (m, 2H), 7.72-7.78 (m, 2H), 7.63 (dd, J = 7.5, 1.8 Hz, 1H), 7.35-7.41 (m, 3H), 7.06-7.15 (m, 3H), 6.73 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 3.25 (s, 3H), 2.32 (s, 3H) ;

^{13}C NMR (CDCl₃, 75.5MHz) : δ [ppm] : 156.3, 154.6, 152.2, 141.3, 141.0, 138.2, 136.6, 130.8, 130.4, 129.5, 129.2, 129.1, 128.5, 128.3, 121.1, 111.1, 54.9, 21.3 ;

赤外分光分析結果 (KBr, cm⁻¹) : 3058, 2998, 2932, 2831, 1598, 1583, 1493, 1463, 1434, 1394, 1346, 1278, 1251, 1163, 1119, 1062, 1020, 979, 827, 804, 764, 687, 610, 602, 545, 523 ;

EIMS 質量分析結果 m/z : 326 (M⁺) ; 元素定量分析の理論値 C₂₂H₁₈N₂O : C, 80.96 ; H, 5.56 ; N, 8.58. 実測値 : C, 80.75 ; H, 5.60 ; N, 8.52.

[0090]

【表 4】

Ar	収率 (%)
Ph	92 (1a)
4-MeC ₆ H ₄	91 (1b)
4-MeC ₆ H ₄	91 (1c)
2-MeC ₆ H ₄	79 (1d)
2-MeC ₆ H ₄	91 (1e)
2-CF ₃ C ₆ H ₄	77 (1f)
1-ナフチル	84 (1g)

10

【 0 0 9 1 】

【表 5】

Ar ₁	化合物 2 の収率 (%)	Ar ₂	誘導体 3 の収率 (%)
Ph	69 (2a)	4-MeC ₆ H ₄	93 (3a)
Ph	69 (2a)	4-MeC ₆ H ₄	88 (3b)
2-MeC ₆ H ₄	85 (2b)	Ph	96 (3c)
2-MeC ₆ H ₄	85 (2b)	4-MeC ₆ H ₄	91 (3d)
2-MeC ₆ H ₄	85 (2b)	4-MeC ₆ H ₄	90 (3e)
2-MeC ₆ H ₄	85 (2b)	4-MeC ₆ H ₄	95 (3f)
2-MeC ₆ H ₄	85 (2c)	4-MeC ₆ H ₄	91 (3g)

20

30

【 0 0 9 2 】

【表 6】

化合物	吸収波長 ^a	発光波長 ^a	還元電位(V) ^b
	λ (nm) (log ε)	λ _{max} (nm)	E _{1/2} ^{red}
1a	233 (6.0), 258 (5.7), 282 (5.6), 322 (5.3)	350	-2.04
1b	233 (6.1), 259 (5.7), 283 (5.6), 322 (5.3)	351	-2.07
1c	233 (6.0), 258 (5.6), 282 (5.6), 321 (5.2)	355	-2.09
1d	232 (5.6), 258 (5.3), 281 (5.2), 321 (5.0)	351	-2.10
1e	234 (5.2), 262 (5.1), 282 (5.0), 330 (4.5)	348	-2.12
1f	232 (5.8), 259 (5.5), 282 (5.4), 321 (5.0)	347	-1.99
1g	230 (5.7), 257 (5.3), 287 (5.2), 323 (4.8)	348	-2.02
3a	230 (5.8), 262 (5.4), 332 (4.7)	347	-2.06
3b	230 (5.5), 268 (5.1), 331 (4.4), 360 (4.3)	349	-2.06
3c	241 (4.9), 262 (4.8), 334 (4.4)	347	-2.06
3d	237 (5.6), 260 (5.3), 324 (4.9), 360 (4.4)	348	-2.07
3e	237 (5.5), 259 (5.3), 280 (5.2), 322 (5.0)	349	-2.08
3f	237 (5.1), 322 (4.6)	295	-2.12
3g	236 (5.8), 258 (5.7), 280 (5.6), 306 (5.5)	294	-2.10

^a 濃度 1×10^{-6} M のジクロロメタン溶液中 298 K で測定；

^b $\text{Cp}_2\text{Fe} / \text{Cp}_2\text{Fe}^+$ を基準物質とし、 Ag / AgCl を参照電極として、濃度 1×10^{-3} M のアセトニトリル溶液中で測定。

【0093】

<合成実施例 7>

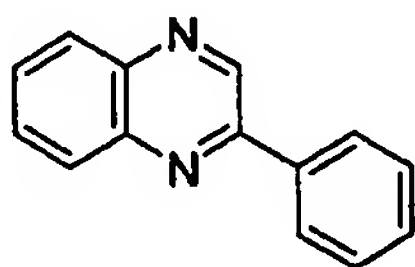
非対称型 2-モノ置換キノキサリン誘導体化合物の合成

(1) 2-フェニルキノキサリン {モノ置換キノキサリン誘導体化合物 [22a]}

の合成

【0094】

【化 20】



22a

【0095】

O-1; 2-フェニレンジアミン (2.163 g、20.0 mmol) と、フェニルグリオキサール (2.683 g、20.0 mmol) とを、エタノール 50 mL を溶媒として、4 時間加熱還流して反応させた。溶媒留去後、得られた固体を熱ヘキサンから再結晶して、無色結晶として 2-フェニルキノキサリン [22a] (3.852 g の収量、収率 93%) を得た。

【0096】

融点：77℃；

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) : δ [ppm] : 7.53–7.61 (m, 3H), 7.73–7.82 (m, 2H), 8.11–8.22 (m, 4H), 9.34 (s, 1H) ;

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz) : δ [ppm] : 127.5, 129.0, 129.1, 129.4, 129.5, 130.1, 130.2, 136.7, 141.5, 142.2, 143.2, 143.3.

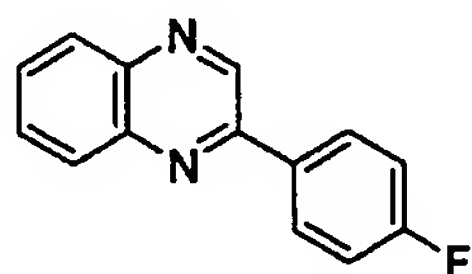
【0097】

(2) 2-(4-フルオロフェニル)キノキサリン (モノ置換キノキサリン誘導体化合物 [22b]) の合成

10

【0098】

【化21】



22b

【0099】

20

アルゴン雰囲気中で、2-クロロキノキサリン (1.646 g、10.0 mmol) と、4-フルオロベンゼンボロン酸 (1.539 g、11.0 mmol) と、カップリング触媒として作用する $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.289 g、0.25 mmol) とを、トルエン 15 mL と 2.0 M 炭酸カリウム水溶液 15 mL とを溶媒として、24時間加熱還流して反応させた。溶媒留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒：酢酸エチル/ヘキサン = 1/5) で精製して、無色結晶として 2-(4-フルオロフェニル)キノキサリン [22b] (2.168 g の収量、収率 97%) を得た。

【0100】

融点：122℃；

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) : δ [ppm] : 7.12–7.18 (m, 2H), 7.63–7.71 (m, 2H), 7.99–8.12 (m, 4H), 9.18 (s, 1H) ;

30

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz) : δ [ppm] : 116.1 ($J = 22\text{ Hz}$), 129.0, 129.3 ($J = 5.4\text{ Hz}$), 129.5 ($J = 3.4\text{ Hz}$), 130.3, 132.8, 141.3, 142.0, 142.8, 150.6, 164.1 ($J = 250\text{ Hz}$).

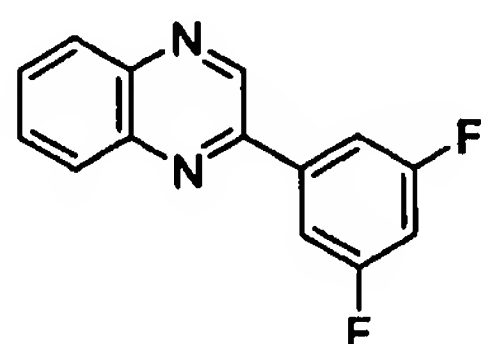
【0101】

(3) 2-(3,5-ジフルオロフェニル)キノキサリン (モノ置換キノキサリン誘導体化合物 [22c]) の合成

【0102】

40

【化22】



22c

【0103】

50

アルゴン雰囲気中で、2-クロロキノキサリン (1.646 g、10.0 mmol) と、3,5-ジフルオロベンゼンボロン酸 (2.837 g、11.0 mmol) と、カップリング触媒として作用する $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.289 g、0.25 mmol) とを、トルエン 15 mL と 2.0 M 炭酸カリウム水溶液 15 mL とを溶媒として、24 時間加熱還流して反応させた。溶媒留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン = 1/5) で精製し、得られた固体を熱エタノールで再結晶して、無色針状結晶として 2-(3,5-ジフルオロフェニル)キノキサリン [21c] (1.802 g の収量、収率 74%) を得た。

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm]: 7.81–7.90 (m, 2H), 8.03 (br s, 1H), 8.16–8.25 (m, 2H), 8.70 (s, 1H), 9.40 (s, 1H). 10

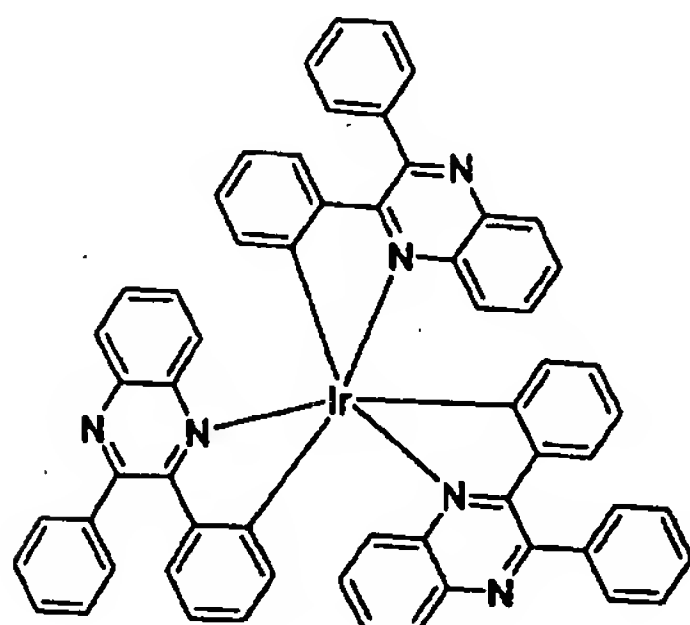
【0104】

<合成実施例 8>

トリス [(2,3-ジフェニル)キノキサリル]-N, C^{2'}] イリジウム {トリス型有機金属化合物 [21a]} の合成

【0105】

【化23】



21a

【0106】

アルゴン雰囲気中で、ビス [(2,3-ジフェニルキノキサリル)-N, C^{2'}] (2,4-ペンタンジオナト- κO , $\kappa\text{O}'$) イリジウム {[(1,3-ジオナト- κO , $\kappa\text{O}'$) 有機金属化合物 [20a]} (170.8 mg、0.20 mmol) と、その2倍の物質に相当するジフェニルキノキサリン {キノキサリン誘導体化合物 [18a]} (124.2 mg、0.44 mmol) とを、脱気グリセリン 20 mL を溶媒として、懸濁した状態から 200 °C で 4.8 時間加熱攪拌して反応させた。室温まで冷却後、1.0 M 塩酸 100 mL に注ぎ込み、ジクロロメタンで抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒留去後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒を、初期は酢酸エチル/ヘキサン = 1/2、続いて酢酸エチル~ジクロロメタン、続いてジクロロメタン/メタノール = 10/1 と、順次高極性のものに切替えて溶離させた) で精製し、得られた固体をエタノール 20 mL で洗浄して、赤黒色固体としてトリス [(2,3-ジフェニルキノキサリル)-N, C^{2'}] イリジウム (III) [21a] (78.8 mg の収量、収率 37%) を得た。

【0107】

融点: 300 °C 以上;

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm]: 5.65 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 6.21 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 6.47 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 6.73 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 6.87 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.36–6.21 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 7.67–7.83 (m, 4H), 8.01–8.17 (m, 2H), 8.40 (d, J = 7.9 Hz, 1H). 50

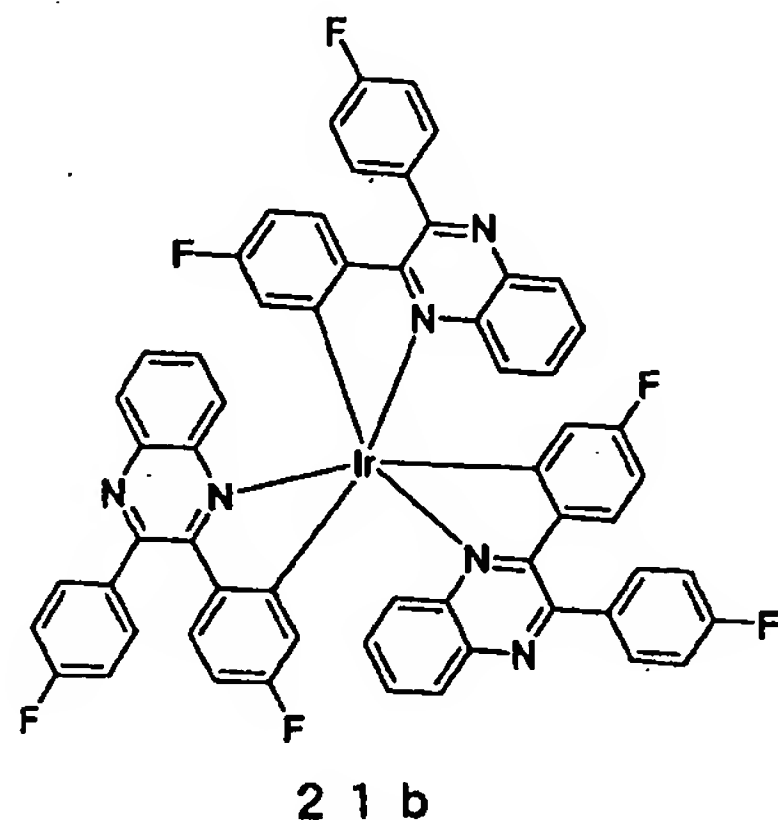
【0108】

<合成実施例9>

トリス〔2, 3-ビス(4-フルオロフェニル)キノキサリル〕-N, C^{2'}〕イリジウム
 ウム (トリス型有機金属化合物〔21b〕) の合成

【0109】

【化24】



10

20

【0110】

アルゴン雰囲気中で、ビス〔2, 3-ビス(4-フルオロフェニル)キノキサリル-N, C^{2'}〕(2, 4-ペンタンジオナト-κO, κO')イリジウム{(1, 3-ジオナト-κO, κO')有機金属化合物〔20b〕}(185.2mg、0.20mmol)と、その2倍の物質に相当する2, 3-ビス(4-フルオロフェニル)キノキサリン{キノキサリン誘導体化合物〔18b〕}(127.3mg、0.40mmol)とを、脱気グリセリン20mLを溶媒として、懸濁した状態から200℃で48時間加熱攪拌して反応させた。室温まで冷却後、1.0M塩酸100mLに注ぎ込み、ジクロロメタンで抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒留去後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒は初期の混合比率を酢酸エチル/ヘキサン=1/5とし、その後1/2に切替えて溶離させた)で精製し、得られた固体をジエチルエーテル10mLで洗浄して、橙色固体としてトリス〔2, 3-ビス(4-フルオロフェニル)キノキサリル〕-N, C^{2'}〕イリジウム〔21b〕(37.5mgの収量、収率16%)を得た。

30

【0111】

<応用実施例1>

あらかじめIn₂O₃-SnO₂(ITO)からなる陽極を形成したガラス基板上に、1.0⁻⁴Pa台の真空度で蒸着法により、有機薄膜、次いで第2の電子注入層としてフッ化リチウム(LiF)、更にアルミニウムからなる陰極を形成し、発光素子を作製する。

【0112】

ITOからなる陽極表面に正孔輸送層として化25に示す4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル(NPB)からなる層を形成した後、混合物発光層として、化26に示す4, 4'-ビス(カルバゾール-9-イル)-ビフェニル(CBP)と発光性ドーパントとの混合物として構成される層を形成し、次いで正孔阻止層として化27に示す2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン(BCP)からなる層を形成した後、第1の電子注入層として化28に示すアルミニウムトリス(8-ヒドロキシキノリン)(Alq)からなる層を形成し、次いで第2の電子注入層としてフッ化リチウム(LiF)と、アルミニウムからなる陰極を蒸着し発光素子を作製した。混合物発光層中の各成分の平均含有量は、CBPが92質量%であり、発光性ドーパントが8質量%であった。各層の、水晶振動子式膜厚計で求めた膜厚を次式

40

50

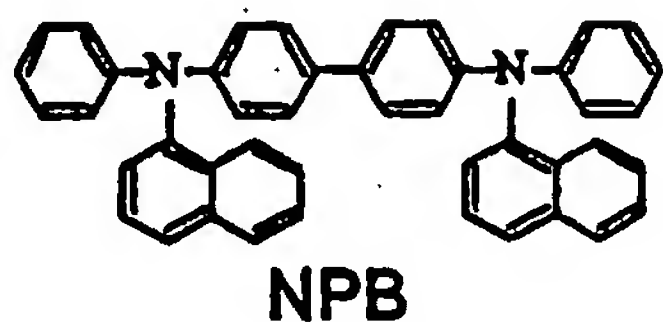
のかっこ内に示す。

【0113】

ITO / NPB (23 nm) / 混合物発光層 (20 nm) / BCP (5 nm) / Alq (25 nm) / LiF (0.5 nm) / Al (300 nm)。

【0114】

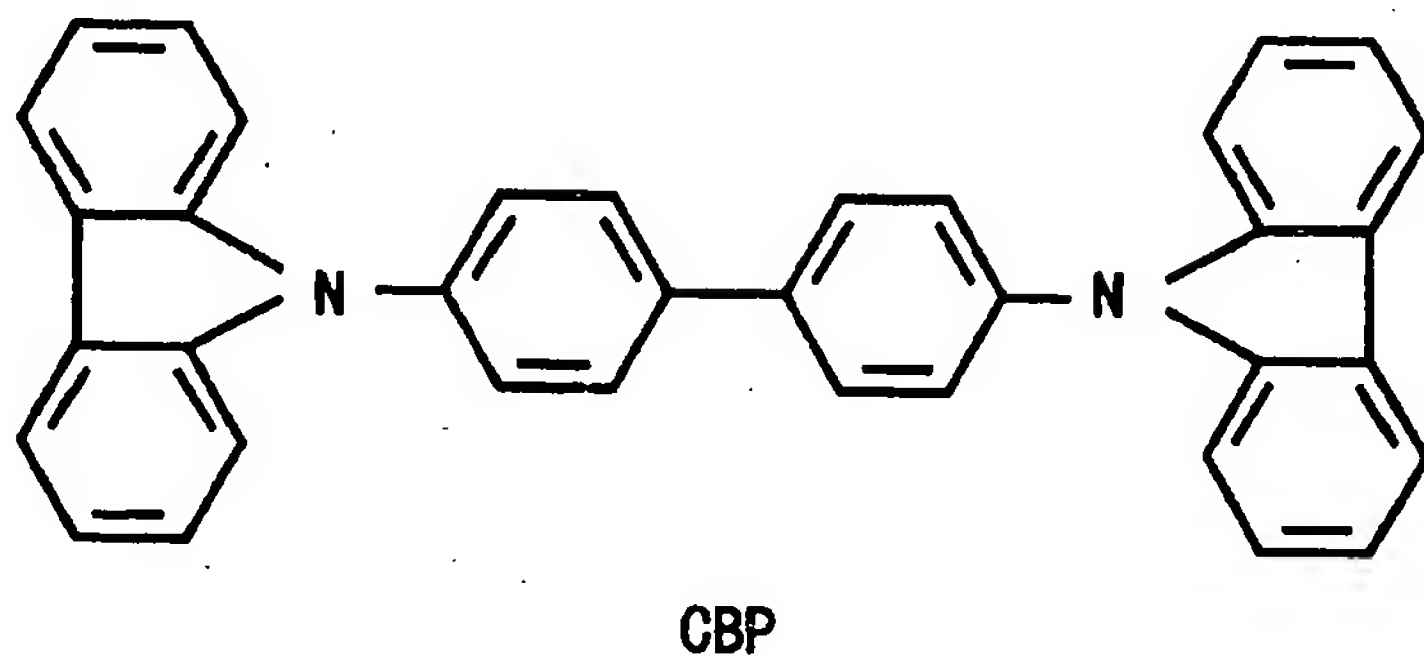
【化25】



10

【0115】

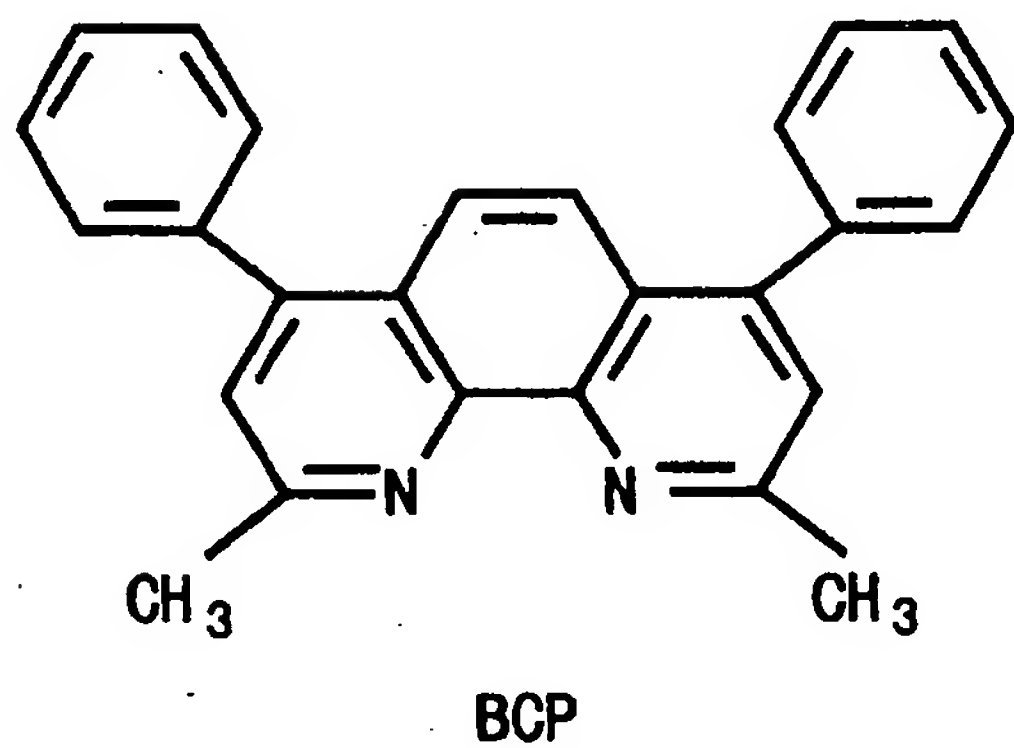
【化26】



20

【0116】

【化27】

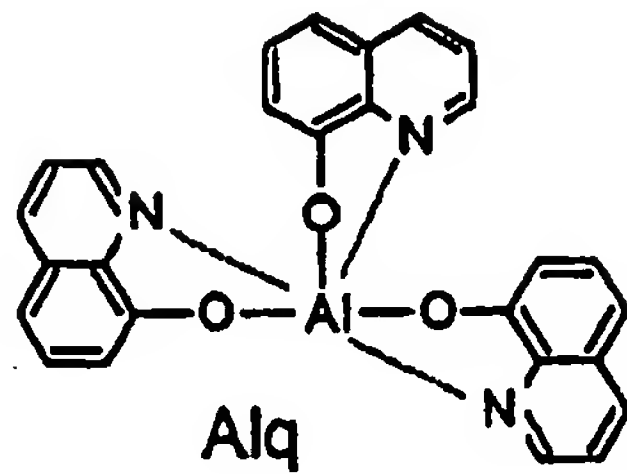


30

40

【0117】

【化 28】



10

【0118】

ビス(2,3-ジフェニルキノキサリル-N, C^{2'})(2,4-ペンタンジオナト-κO, κO')イリジウム{(1,3-ジオナト-κO, κO')有機金属化合物[20a]}を発光性ドーパントとして、発光素子を作製した。

【0119】

発光輝度が1cd/m²以上となる印加電圧として定義される、発光開始電圧は4.2Vであり、7V印加時に輝度373cd/m²の彩度の高い赤色発光が得られた。発光ピーク波長は、672nmであり、Commission International d'Éclairage(CIE)で定義された計測方式による色度座標は(x=0.60, y=0.34)であった。

20

【0120】

論文Advanced Materials, 2003, 15(3), 224-228で開示された従来技術では、CIE色度座標におけるxが0.60~0.63、yが0.37~0.40の、オレンジ色の発光しか得られなかった事と比較すると、前記の応用実施例では、CIE色度座標におけるy軸の値を大きく改善する事ができた。本発明の技術によれば、ディスプレイ表示の用途で実用に供する上で、一般の生活者にとって十分満足できる色彩が実現できたと言う事ができる。

【0121】

<応用実施例2>

発光性ドーパントを、ビス[2,3-ビス(4-フルオロフェニル)キノキサリル-N, C^{2'}](2,4-ペンタンジオナト-κO, κO')イリジウム{(1,3-ジオナト-κO, κO')有機金属化合物[20b]}に変更した他は、応用実施例1と同様の構造及びプロセスを適用して、発光素子を作製した。

30

【0122】

発光開始電圧は3.6Vであり、7V印加時に輝度339cd/m²の極めて彩度の高い赤色発光が得られた。発光ピーク波長は、640nmであり、CIE色度座標は(x=0.67, y=0.30)であった。NTSC(Natural Television System Committee)によるテレビジョン放送規格に定められた原色の赤色は、CIE色度座標で(x=0.67, y=0.33)である。従って、ディスプレイ表示の用途で実用に供する上で、ほぼ完璧な色彩が実現できた。

40

【0123】

<応用実施例3>

発光性ドーパントを、ビス[2,3-ビス(4-メチルフェニル)キノキサリル-N, C^{2'}](2,4-ペンタンジオナト-κO, κO')イリジウム{(1,3-ジオナト-κO, κO')有機金属化合物[20c]}に変更した他は、応用実施例1と同様の構造及びプロセスを適用して、発光素子を作製した。

【0124】

発光開始電圧は3.6Vであり、7V印加時に輝度391cd/m²の彩度の高い赤色発光が得られた。発光ピーク波長は、667nmであり、CIE色度座標は(x=0.62, y=0.34)であった。

50

【0125】

<応用実施例4>

発光性ドーパントを、ビス〔2, 3-ビス(4-メトキシフェニル)キノキサリル-N, C^{2'}〕(2, 4-ペンタンジオナト-κO, κO')イリジウム{(1, 3-ジオナト-κO, κO')有機金属化合物〔20d〕}に変更した他は、応用実施例1と同様の構造及びプロセスを適用して、発光素子を作製した。

【0126】

発光開始電圧は3.6Vであり、7V印加時に輝度385cd/m²の彩度の高い赤色発光が得られた。発光ピーク波長は、657nmであり、CIE色度座標は(x=0.64, y=0.34)であった。

10

【0127】

<応用実施例5>

発光性ドーパントを、トリス〔2, 3-ビス(4-フルオロフェニル)キノキサリル-N, C^{2'}〕イリジウム{トリス型有機金属化合物〔21b〕}に変更した他は、応用実施例1と同様の構造及びプロセスを適用して、発光素子を作製した。

【0128】

発光開始電圧は3.5Vであり、7V印加時に輝度410cd/m²の極めて彩度の高い赤色発光が得られた。発光ピーク波長は、641nmであり、CIE色度座標は(x=0.66, y=0.33)であった。NTSCテレビジョン放送規格に定められた原色の赤色は、CIE色度座標で(x=0.67, y=0.33)であるので、ディスプレイ表示の用途で実用に供する上で、ほぼ完璧な色彩が実現できた。

20

【0129】

<応用実施例6>

発光性ドーパントを、トリス〔2, 3-ジフェニルキノキサリル-N, C^{2'}〕イリジウム{トリス型有機金属化合物〔21a〕}に変更した他は、応用実施例1と同様の構造及びプロセスを適用して、発光素子を作製した。

【0130】

発光開始電圧は3.5Vであり、7V印加時に輝度403cd/m²の極めて彩度の高い赤色発光が得られた。発光ピーク波長は、652nmであり、CIE色度座標は(x=0.65, y=0.33)であった。NTSCテレビジョン放送規格に定められた原色の赤色は、CIE色度座標で(x=0.67, y=0.33)であるので、ディスプレイ表示の用途で実用に供する上で、ほぼ完璧な色彩が実現できた。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

H 0 5 B 33/14

B

(72)発明者 マオ・リシェン

大阪府豊中市東豊中町5-8-10市営西谷住宅1036号室

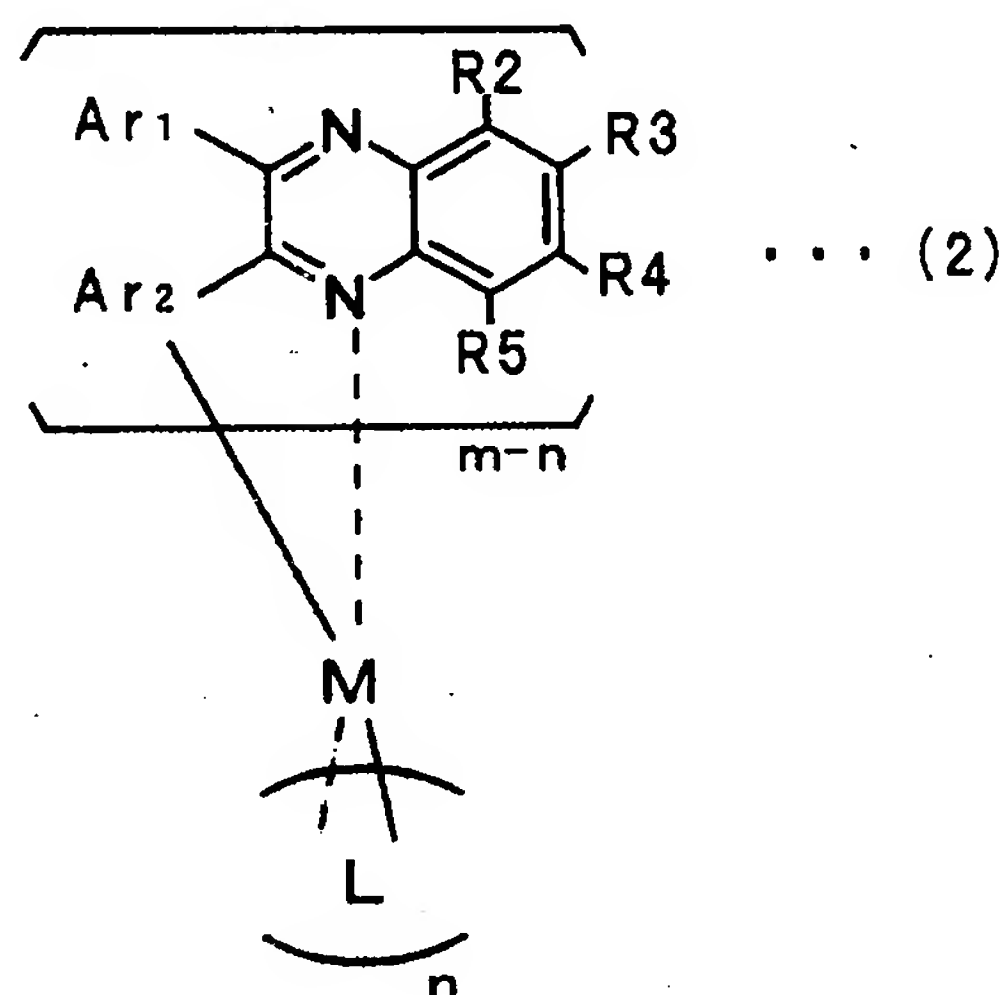
(72)発明者 谷 和恭

兵庫県神戸市東灘区本山中町2-11-20ワコーレフース本山401号室

Fターム(参考) 3K007 AB03 DB03 FA01

4H050 AA01 AA03 AB92 WB11 WB21

【要約の続き】



(式中、Mは1～3価の金属を示し、Lは配位子を示し、Ar₁及びAr₂は一部の水素が置換されていてもよいアリアル基を示し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。 mは1～3の整数を示し、nは0～2の整数を示し、m-nは1～3の整数である。)

【選択図】 なし